This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received May, 1897.
Accessions No. 65865 Class No.
CHEMISTRY
LIBRARY

CHEMISCHES
CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR

ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

LXVII. JAHRGANG (IV. FOLGE. VIII. JAHRGANG) BAND II.

JULI BIS DEZEMBER 1896.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL. — DR. E. FROMM IN FREIBURG IN B. — DR. HAEFCKE IN BERLIN. — J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HEFELMANN IN DRESDEN. — DR. A. HESSE IN LEIPZIG. — PROF. DR. JANEČEK IN AGRAM. — DR. RICH. JOS. MEYER IN BERLIN. — DR. F. MUHLERT IN PRAG. — PROF. DR. W. NERNST IN GÖTTINGEN. — PROF. B. PROSKAUER IN BERLIN. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. W. SCHMITZ-DUMONT IN THARAND. — DR. SIEGFRIED IN LEIPZIG. — DR. v. SODEN IN LEIPZIG. — DR. V. WACHTER IN NÖRDLINGEN.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN- UND SACHREGISTER.

HESSE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1896.

QD1
C7
1891.0
CHEMISTRY
LIBRARY

65865

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Systematisches Register.

I. Apparate.

Selbstthätige Quecksilberfallpumpe (Boas) 1. — Neuer elektrolytischer App. (Tommasi) 1. — Ozonerzeugungsapp. (Segny) 73. — Neue Form der Thondreiecke (Schmelck) 74. — Benutzung der Westfalwage (Mac Gill) 225. — Spindel mit Korrektionsskala (Volquarz) 226. — Probierwage (Law) 226. — Formaldehydlauge für Desinfektionszwecke (Barthel) 227. — Gasregulator (Saarbach) 228. — Neuer Kühler (Walther) 457. — Einige neue Gewichtsaräometer (Lohnstein) 457. — Neuer Luftdruckheber (Reinhardt) 457. — Laboratoriumsapp. (Peters und Rost) 697; (Marx) 770. — Neuer Rührer (Frankenstein) 697. — Ein selbstthätiger pneumatischer Rührer (Brearley) 697. — Termofen (Wiborgh) 697. — Substitutionswage (Lohnstein) 769. — Best. des spez. Gew. d. Fll. (Zaloziecki) 770. — Pyknometer (Boot) 770. — Scheidung von Mineralien mittels schwerer Lsgg. (Laspeyres) 817. — Meſskolben (Biltz) 817. — Wasserstrahlpumpe (Berlemont) 818. — Luftdichter Verschluſs d. Mineralien in Schausammlungen (Laspeyres) 818. — Gebrauch d. einfachen Engler'schen Viskosimeters (Kissling) 953. — Neuer Verbrennungsofen (Gawalowski) 953. — Aufbewahrungsgefäſs für Lsgg. flüchtiger Stoffe (Schneider) 953. — Densimetrischer Apparat (Loviton) 954. — Schnellmeſspipette (Smith) 955. — Neuer Exsikkatoraufsatz (Reitmair) 1073. — Schmelz-, Destillations- u. Sublimationsapp. (Paul) 1073. — Autoklav (Pfungst) 1074. — Eine neue Muffel (Gawalowski) 1075. — Neue Schüttelmaschine für Laboratorien (v. Recklinghausen) 1075. — Elektrolytischer Apparat (Gawalowski) 1075. — Neue Muffel (Gawalowski) 1076.

II. Allgemeine und Physikliasche Chemie.

Leitfähigkeit d. Pikrins. (Schall) 4. — Zu den Bemerkungen v. F. Vogel (Coehn) 4. — Best. d. Leitfähigkeit v. gemischten Elektrolyten, die ein Ion gemeinschaftlich haben (Mac Intosh) 74. — Elektrolytische Dissociation in Ameisens. (Tessarin) 74. — Schmelzungen im elektrischen Ofen (Odds) 228. — Dielektrizitätskonstanten v. Flüssigkeitsgemischen (Linebarger) 228. — Einrichtung elektrochem. Laboratorien (Krüger) 329. 459. 763. — Elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid (Lorenz) 329. — Theorie der Bleiakkumulatoren (Liebenow) 409. — Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht (Bucherer) 521. — Elektrochemie u. ihre Bedeutung für d. organ. Chemie (Löb) 521. — Temperaturkoeffizienten der elektromotorischon Kräfte einiger galvanischen Kombinationen aus Silber u. Silbersalzen (Lovén) 617. — Elektrolyse von Salzen organ. Säuren (Schall) 699. — Elektrolytische Darst. einer neuen Klasse oxydierender Substauzen (Constam u. v. Hansen) 881. — Superoxydelektroden (Smith) 985. — Studien über Superoxydelektroden (Tower) 985. — Theorie d. übereinstimmenden Zustände (Bakker) 986. — Einfl. des Lösungs-

mittels auf d. Geschwindigkeit d. Ionen (Cattaneo) 1076. — Trennung v. Metallen mittels löslicher Anoden (Pauli) 1077.
Refraktometrische Unterss. (Eykman) 74. — Durchsichtigkeit der Lsgg. farbloser Salze (Spring) 857.
Die Farbe der Alkohole (Spring) 75. — Temperatur, bei welcher d. Konvektionsströme d. Undurchsichtigkeit einer Wassersäule von gegebener Länge herbeizuführen beginnen (Spring) 76. — Chem. u. spektroskopische Unterss. verschiedener Elemente (Stas) 228.
Magnetisches Rotationsvermögen (Perkin) 281. 699. — Fluoreszenz (Schmidt) 329. — Opt. Drehung stereoisomerer Verbb. (Walden) 617. — Positionsisomerie und optische Aktivität (Frankland u. Wharton) 700. — Einfl. der Bindung auf das optische Drehungsvermögen (Walden) 881. — Verhalten zirkularpolarisierender Krystalle in gepulvertem Zustande (Landolt) 987.
Chem. Wrkgg. der X-Strahlen (Rzewuski) 700. — Elektrolyse der Salze von Monhydroxyss. (Walker) 700. — Verh. der Halogene gegen Röntgenstrahlen (Sehrwald) 771. — Chemische Inaktivität der Röntgenstrahlen (Dixon u. Baker) 772.
Elektrolytische Dissociationswärme einiger Säuren (Kortright) 4. — Temperatur gewisser Flammen (Hartley) 4. — Das Dimethylanilin in der Kryoskopie (Ampola u. Rimatori) 4. — Leitfähigkeit d. Acetylenlsg. (Jones u. Allen) 5. — Anw. v. Phenolphtaleïn zum Nachw. d. dissociierenden Wrkg. d. Wässer (Jones und Allen) 6. — Kryoskopische Verss. mit Phenolsalzen (Goldschmidt und Girard) 6. — Theorie d. colloïdalen Lsgg. (Krafft) 7. — Siedetemperaturen beim Vakuum d. Kathodenlichts (Krafft und Weilandt) 8. — Adiabatische Volumänderungen an Lsgg. (Rogóyski und Tammann) 76. — Die Superoxyde in Bezug zum periodischen System d. Elemente (Piccini) 76. — Natriumsulfatlsg. (D'Arcy) 76. — Krystallwassertheorie (Salzer) 77. 569. 990. — Neue Arbeitsmethoden d. organ. Chemie (Löb) 77. — Racemie (Traube) 78. — Dissociation polyhalogener Metallverbb. in wss. Lsg. (Jakowkin) 228. — Absorptionsvermögen (Lachaud) 229. — Spez. Gewichte v. Gemischen normaler Fll. (Linebarger) 229. — Best. d. Molekulargewichtes v. Fll. mittels ihrer Oberflächenspannung (Linebarger) 230. — Die tiefen Temperaturen (Altschul) 230. — Atombewegung d. Elemente und die Entstehung d. letzteren (Flawitzky) 231. — Farbenbeziehungen v. Atomen, Ionen u. Molekülen (Lea) 282. — Nach Autoren benannte Rkk. und Reagenzien (Altschul) 330. — Dissociationsgrad von Elektrolyten bei 0° (Wildermann) 330. — Best. d. Formel chem. Verbb. (Sestini) 331. — Wärmeeinheit (Bartoli) 331. — Spez. Wärme d. Kohlenwasserstoffe (Bartoli u. Stracciati) 331. — Kompressionskoeffizient d. KW-stoffe C_nH_{2n+2} (Bartoli) 331. — Numerische Beziehungen zwischen d. Atomgewichten d. Elemente (Lea) 332. — Bildungsgeschwindigkeit d. alkalischen Xantogenate (Moro) 332. — Reaktionsgeschwindigkeit im nicht homogenen System (Carrara u. Zoppellari) 332. — Optisch-isomere Verbb. (Walden) 333. — Ätherifikationswärme durch Einw. von Säurechlorid auf Natriumalkoholat (Cavalier) 409. — Abkühlung v. Gasen (Hampson) 456*. — Konvektionsströme (Richarz u. Lonnes) 459. — Einfl. d. Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Rothmund) 459. — Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen verd. Lsgg. (Tower) 460. — Gefrierpunktserniedrigungen sehr verd. Lsgg. (Abegg) 460. — Beziehungen zwischen Schmelzpunkt u. kritischer Temperatur (Clarke) 462. — Leitfähigkeit v. Acetylenlsgg. (Jones) 462. — Einfl. des Zusatzes v. Äthylalkohol auf d. elektrolytische Dissociation d. W. (Löwenherz) 522. — Periodische Anordnung d. Elemente (Wyrouboff) 522. — Verlauf chem. Rkk. bei Gasen (Cohen) 523. — Kompensationsmethode der Gasometrie (v. Than) 523. — Einige Eigenschaften von Gallerten (Liesegang) 524. — Indirekte Esterbildung (Petersen) 524. — Gesetze d. aktiven Massen u. d. osmotischen Druckes (Jakowkin) 524. — Endpunkt d. Silbertitrierung (Hoitsema) 524. — Bestimmung des Erstarrungspunktes verd. wss. Lsgg. (Ponsot) 569. — Genesis v. Dalton's Atomtheorie (Debus) 618. 883. — Abhängigkeit d. Löslichkeit vom Druck (v. Stackelberg) 619. — Löslichkeitserniedrigung (Tolloczko) 619. — Farbe d. Ionen (Magnanini) 620. — Zusammenhang zwischen d. Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc. (Bakker) 620. — Mitwrk. der chem Affinität bei d. Auflösungsvorgange (Tolloczko) 620. — Zwillingselemente (Lorenz) 698. — Künstl. Dendriten (Arctowski) 701. — Verflüchtigung einiger sehr feuerbeständiger Körper (Moissan) 702. — Aktivierte Metalle (Wislicenus) 772. — Reduktion d. Wägungen auf d. luftleeren Raum (Salomon) 773. — Lösbarkeit fester Körper in Gasen (Arctowski) 373. — Volumdifferenz (Weiss) 818. — Esterbildung (Goldschmidt) 820. — Ist Acetylen ein Elektrolyt? (Bredig u. Usoff) 820. — Löslichkeit v. Blei und Wismut

in Zink (Spring und Romanoff) 858. — Sublimationstemperaturen beim Vakuum d. Kathodenlichts (Krafft und Weilandt) 858. — Isomorphismus (Redgers) 860. — Labile Gleichgewichtszustände v. Salzlsgg. (Blümcke) 882. — Theorie d. Flüssigkeitsketten (Lovén) 882. — Borsäure u. ihre Salze (Kahlenberg u. Schreiner) 882. — Doppelbromide (Varet) 883. — Einfl. d. Temperatur des Kühlbades auf die kryoskopischen Messungen (Raoult) 883. — Kryoskopisches Verh. von Substanzen v. ähnlicher Konstitution wie d. Lösungsmittel (Garelli) 883. — Verh. d. Halogenwasserstoffe in tiefen Temperaturen (Estreicher) 888. — Chem. Fernwrkg. (Liesegang) 884. — Erscheinungen der Absorption (Lachaud) 913. — Absorption d. Ackererde (Lachaud) 913. — Über die Absorption durch Basen (Lachaud) 913. — Präzisionskryoskopie (Raoult) 914; (Ponsot) 990. 1078. — Ternäre Mischungen (Bancroft) 914. — Explosionen (Hoitsema) 987. — Elastizitätskoeffizienten und Wellenbewegungserscheinungen als Funktionen der Molekulargewichte u. spez. Wärme (Förster) 988. — Reihe d. Atomgewichte (Delauney) 989. — Gesetz d. Geschwindigkeit d. Rk. zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür (Noyes) 990. — Gefrierpunktserniedrigung einer wss. Lsg. (Ponsot) 990. — Elektrolytischer Zustand d. Lsgg. v. Salzen u. einigen Säuren in Methylalkohol (Zelinsky u. Krapiwin) 991. — Lage der thermodynamischen Flächen eines Stoffes im festen und fl. Zustande (Tammann) 992. — Narkose (Treser) 993. — Isomorphismus d. Alkalisalze (Krickmeyer) 993. — Konst. des Moleküls (Longshaw) 1077. — Autokatalyse (Donnau) 1077. — Die Indikatoren im Lichte d. Ionentheorie (P.) 1078. — Charakteristik optisch-isomerer Verbb. (Traube) 1078. — Verh. v. Phenol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Unterss. (Paternò) 1078.

Wärmewert d. Hippurs., ihrer Homologen u. d. Anisurs. (Stohmann u. Schmidt) 8. — Therm. Unters. über die Verbb. des $HgCy_2$ mit den Haloidsalzen (Varet) 78. — Verdampfungswärme d. Ameisensäure (Marshall) 231. — Thermische Unterss. über Uranverbb. (Aloy) 410. — Lösungswärme d. Chlornatriums (v. Stackelberg) 462. — Cyansäure (Berthelot) 620. — Doppelchloride (Varet) 773. — Magnesiummalonat (Massol) 915. — Zinkmalonat (Massol) 915. – Bildungswärme des Zinkhydrates (Massol) 915. — Thermochem. Unterss. über Cyanamid (Lemoult) 994.

Elektrolytische Vorlesungsexperimente (Hofer) 283. — Chem. u. physik. Schulversuche (Brandstätter) 410. — Neuer App. für die Elektrolyse der Salzs. als Vorlesungsvers. (Pickel) 462. — Destillation im Vakuum (Freer) 464. — Elektrolyse der Salzsäure (Higley und Howard) 464. — Vorlesungsversuch mit flüss. CO_2 (Barus) 525. — Versuche mit Ozon (Newth) 701.

III. Anorganische Chemie.

Krystallographie.

Krystallographische Kenntnis der überjodsauren und jodsauren Salze (Eakle) 649. — Krystallform d. Kaliumfenoplumbates (Vrba) 650. — Krystallform des Cerchlorürs $CeCl_3.7H_2O$ (Eakle) 650.

Metalloide.

Sauerstoff.

Die Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff (Morley) 145. 525. 621. — Ozon (Engler und Wild) 465. — Trennung d. Ozons v. Wasserstoffsuperoxyd u. Nachweis von Ozon in d. Atmosphäre (Engler u. Wild) 466.

Luft.

Wassergehalt d. Luft (Paton) 334. — Stickstoffgehalt d. Rauhreifes (Graftiau) 418. — Ggw. von Nitriten in der Luft (Defren) 1079.

Schwefel.

Die blaue Nitrosodisulfons. (Sabatier) 334. 413. — Verschiedene Bildungsweisen d. blauen Nitrosodisulfons. u. ihrer Salze (Sabatier) 571. — Spez. Wärme d. S im Weichzustande (Dussy) 622. — Vork. u. Nachw. flüchtiger Eisen-, bezw. Manganverbb. im Schwefelwasserstoff (Kunz-Krause) 650.

Selen.

Darstellung von Selensäure (Metzner) 572. — Existenz von Selenmonoxyd (Peirce) 651.

Tellur.

Stellung des Tellurs im periodischen Systeme (Retgers) 10. — Atomgewicht d. japanischen Tellurs (Chikashigè) 526.

Chlor.

Explosion von Chlorperoxyd (Dixon und Harker) 334.

Jod.

Vork. und physiolog. Bedeutung des Jods (Erdmann) 334. — Einige Verbb. der Jods. mit anderen SS. (Chrètien) 526. — Sublimatsspannungen d. Jods (Arctowski) 721.

Stickstoff.

Bildung von Salpeters. und salpetriger S. aus atmosphärischer Luft durch die Wrkg. elektrischer Funken (Sellentin) 146. — Untersalpetrige S. (Hantzsch u. Kaufmann) 146. 995. — Einw. von Metallen auf Salpeters. (Higley u. Davis) 466. — Isomere der Verbb. $N_2O_2H_2$ (Hantzsch) 996.

Argon.*

Die Menge des Argons u. Heliums in d. Gase der Quelle von Bath (Rayleigh) 147. — Helium und Argon (Ramsay u. Collie) 147. — Spektren des Argons (Kayser) 335. — Argon und Helium (Ramsay) 335. — Homogenität v. Argon u. Helium (Ramsay u. Collie) 572. 916. — Stickstoff u. Argon d. Schlagwetter (Schloesing fils) 622. — Verb. des Argons (Villard) 651. — Spektralanalyt. Unters. des Argons (Eder u. Valenta) 651.

Helium.

Versuch, das Helium zu verflüssigen (Olszewski) 885. — Argon, Helium und Prout's Hypothese (Brauner) 1079.

Phosphor.

Einw. von HBr auf Thiophosphorylchlorid (Besson) 11. — Einw. v. HJ und Jodphosphonium auf Thiophosphorylchlorid (Besson) 147. — Flüchtigkeit des roten Phosphors (Arctowski) 232. — Metallverbb. d. Triphosphors. (Stange) 721. — Verbb. des Phosphors mit dem Selen (Muthmann u. Clever) 1079.

Arsen.

Schwefelverbb. des Arsens (Schuller) 774. — Sulfoxyarsenate (Mac Cay) 774.

Ammonium.

Darst. von Verbb. des Antimonfluorürs (Froelich) 72*. — Einw. von NO_2 auf $SbCl_3$ (Thomas) 413.

Kohlenstoff.

Bildungsweise d. Kohlens. beim Verbrennen v. C-Verbb. (Dixon) 335. — Die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffes (Moissan) 446. — Die Diamanten d. Stahls (Rossel) 467; (Franck) 573. — Künstl. Darst. d. Diamant (Moissan) 527. — Diamant (Crookes) 528. — Schwarzer Diamant (Moissan) 574. — Neue Verss. zur Darst. d. Diamants (Moissan) 623.

Bor.

Meta-Arsenite u. Meta-Borate (Müller) 885.

Kiesel.

Darst. von krystallisiertem Silicium (de Chalmot) 336. — Einw. d. Si auf Alkalimetalle, Zn, Al, Pb, Bi, Au und Pt (Vigouroux) 467. — Ursprung der Kieselsäure in d. Inkrustationen d. Zuckerfabriken (Weisberg) 916. — Einige Siliciumverbb. (Moissan) 1080. — Darst. d. Si im elektrischen Ofen (Moissan) 1081. — Darst. v. Doppelsilikaten des Kalis u. anderer Basen (Duboin) 1081.

Wasserstoff.

Stellung des H im periodischen System (Masson) 336. — Langsame Oxydation v. Wasserstoff und Kohlenoxyd (Meyer und v. Recklinghausen) 1081.

Metalle.
Allgemeines.

Darst. d. Säurecharakter besitzenden Peroxyde v. Schwermetallen und d. Alkalien, bezw. alkalischen Erden (Hulin) 72*. — Schmelzpunkt von Al, Ag, Au, Cu u. Pt (Holman, Lawrence und Barr) 336. — Einw. hoher Temperatur auf einige Sulfide (Mourlot) 414. — Metallcarbide (Moissan) 528. — Ersatz v. Cl in den Chloriden d. Nichtmetalle durch Br u. J (Snape) 529. — Darst. d. Metallhydroxyde auf elektrochem. Wege (Lorenz) 723. — Darst. v. Metallsulfiden auf elektrochem. Wege (Lorenz) 724. — Metallcarbide, die durch kaltes W. zersetzt werden (Moissan) 1082.

Kalium.

Abscheidung von Chlor beim Erhitzen eines Gemenges von Kaliumchlorat und Braunstein 529.

Natrium.

Oxydation von Natriumsulfid und -hydrosulfid (Durkee) 337.

Ammonium.

Giebt es neutral reagierendes Ammonium chloratum? (Rump u. Lehners) 574.

Thallium.

Diphenyljodonium- und Thalliumnitrate (Noyes u. Hapgood) 1083.

Lithium.

Darst. v. Li ((Warren) 337. — Bildungswärme d. Lithiumwasserstoffes (Guntz) 1083.

Barium.

Löslichkeitsverhältnisse d. Bariumsulfates (Küster) 337.

Magnesium.

Stickstoffmagnesium (Emmerling) 414. — Magnesiumnitrid (Smits) 574. — Neubest. d. Atomgew. von Magnesium (Richards u. Parker) 1083.

Aluminium.

Darst. von Doppelsulfiden d. Aluminiums mit anderen Metallen (Peniakoff) 72*. — Amalgam des Aluminiums (Konowalow) 338. — Darst. v. Aluminiumlegierungen (Combes) 338. — Verh. des Aluminiums zu Ammoniumverbb. (Göttig) 414. — Einw. v. Quecksilbersalzen auf Al (Richards) 530. — Darst. von Schwefelaluminium (Peniakoff) 696*. — Unterss. über d. Al (Moissan) 1084. — Aluminiumamalgam (Biernacki) 1085.

Cer und seltene Metalle.

Colloidale Verbb. d. seltenen Metalle (Delafontaine) 339. — Lanthancarbid (Moissan) 530. — Lucium (Barrière) 886. — Chemie der Monacitbestandteile (Drossbach) 1085.

Zirkon.

Zirkonate (Venable und Clarke) 11. — Chromsulfatverbb. (Whitney) 148. — Zirkontetrajodid (Dennis und Spencer) 651. — Zirkonwolframverbb. (Hallopeau) 775.

Chrom.

Krystallisiertes Bariumtetrachromit (Dufau) 12. 1086. — Chromhydroxydniederschläge (Patten) 468. — Colloidale Chromschwefels. (Calvert und Evan) 775. — Einw. von Chroms. auf unterschweflige Säure (Longi) 886.

Eisen.

Darst. v. Eisenoxydul aus Eisenoxyd oder Eisenoxyduloxyd (Mills) 72*. — Hydrolytische Zers. d. Ferrinitrats u. -sulfats (Antony und Gigli) 149. — Einw. des Eisens auf gelöste Metallnitrate (Senderens) 149. — Einw. der Haloide d. P auf Fe, Ni und Co (Granger) 530. — Härten des Stahls (Howe und Sauveur) 652. — Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff (v. Jüptner) 653. — Stahl (Mylius, Foerster und Schoene) 860. — Verbb. des Phosphors mit Fe, Ni u. Co (Granger) 916. — Hydrolyse des Eisenchlorids (Goodwin) 998.

Zink.

Atomgewicht des Zinks (Richards u. Rogers) 150. — Kohlensaures Zinkoxyd (Kraut) 863. — Korrosionserscheinungen an Zinkplatten (Mylius u. Funk) 1086.

Mangan.

Reduktion der Übermangans. durch Mangansuperoxyd (Morse, Hopkins u. Walker) 12. — Bildung von Manganverbb. (Christensen) 151. — Darst. v. Kaliumpermanganat auf elektrochem. Wege (Lorenz) 724. — Darst. von Kaliumpyrochromat auf elektrochem. Wege (Lorenz) 724.

Kobalt.

Einw. des Phosphors auf einige Metallchloride (Granger) 339. — Magnesiumcobaltit (Dufau) 574. — Fluoride, Fluor- und Fluoroxysalze d. Cobaltammoniake (Miolati und Rossi) 886. 1088. — Konst. d. Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen (Jörgensen) 1086.

Nickel.

Nickelcyanür (Varet) 13. — Konst. d. Metallcarbonyle (da Silva) 414. — Neue Kobalt- und Nickelsalze (Näg) 863. — Nickeldioxyd (Dufau) 887. — Nicolo-Nicolihydrat (Dudley) 999.

Uran.

Darst. und Eigenschaften des Urans (Moissan) 13.

Blei.

Metaplumbate (Hoehnel) 339. — Fabrikation v. Bleisuperoxyd (Warren) 887. — Basische Nitrate (Athanasesco) 916.

Quecksilber.

Oxysalze des Quecksilbers (Varet) 531. — Verdampfungsgeschwindigkeit d. Quecksilberhaloidsalze (Arctowski) 724. —

Merkuronitrit (Ray) 724. — Merkurchlorthiocyanat (Herty u. Smith) 1000.

Silber.

Peroxynitrat d. Silbers (Mulder und Heringa) 14. 340. — Das sogen. elektrolytische Silbersuperoxyd (Sulc) 14. — Einw. von Wasserstoff auf Lsgg. von Silbernitrat (Senderens) 775.

Kupfer.

Reduktion v. Kupfersulfid (Stickney) 282. — Konservierung antiker Bronzen (Rathgen) 415. — Reinigung oxydierter antiker Kupfermünzen (Rathgen) 415. — Einw. v. H_2S auf Kupfersalzlsgg. (Brauner) 725.

Wismut.

Einw. von Stickstoffdioxyd und Luft auf Wismuthaloide (Thomas) 15. — Das neue Wismutblau (Faktor) 725. — Wismutoxyjodid (Blyth) 1088.

Kadmium.

Elektrolytische Reinigung des Kadmiums (Mylius u. Funk) 1088.

Zinn.

Einw. von Jod auf Zinnchlorür (Thomas) 416.

Molybdän.

Molybdänglanz und Darst. des Mo (Guichard) 151. — Verbb. der niedrigen Molybdänoxyde und -sulfide mit Ammoniak und mit Cyankalium (Heide und Hofmann) 340.

Wolfram.

Wolfram (Moissan) 416. — Einw. v. NH_3 auf K- u. Na-Wolframat (Hallopeau) 531.

Vanad.

Vanadincarbid (Moissan) 283. — Reduktion d. Vanadins. durch HJ und HBr (Browning) 863.

Niob.

Niob (Larsson) 234. — Rk. zwischen CCl_4 und Oxyden von Nb und Ta (Delafontaine und Linebarger) 235.

Gold.

Die relativen Gewichte v. Gold u. Silber (Maclaurin) 653. — Doppelsulfide von Gold mit anderen Metallen (Maclaurin) 653. — Cassiuspurpur (Antony u. Lucchesi) 887. — Einw. von $FeCl_3$ auf metallisches Gold (Mac Ilhiney) 917. — Verh. von Goldsulfid zu Alkalisulfiden (Antony u. Lucchesi) 1088.

Platin.

Platinamalgam u. seine Anw. in der Analyse (Tarugi) 341. — Neues Doppelsalz des Platosemidiammins (Schou) 864. — Gemischte Platinhaloide (Miolati) 887.

Palladium.

Löslichkeit des C in Rh, Ir und Pd (Moissan) 416.

Osmium.

Einw. v. Reduktionsmitteln auf d. Nitrosoverbb. d. Osmiums (Brizard) 531.

Legierungen.

Darst. von Legierungen (Moissan) 284. — Schmelzbarkeit von Metalllegierungen (Gautier) 532. — Legierungen (Gautier) 533.

IV. Organische Chemie.

Allemgeines.

Ausdehnung d. Legal'schen Rk. auf Körper, welche die Acetylgruppe oder deren Derivv. enthalten (Denigès) 864. — Durolcarbonss. (Meyer und Wöhler) 1089. — Gesetzmäfsigkeit bei di-orthosubstituierten aromatischen Carbonylverbb. (Meyer u. Pavia) 1089. — Nomenklatur der organ. Chemie (Istrati) 1090.

Krystallographie.

Krystallform des Tetrabromimidophenolphaleïns (La Valle) 284. — Krystallform d. Granatolinjodomethylats (Negri) 284. — Krystallform des Dihydrotrimethylchinolinjodhydrats (Negri) 285. — Krystallform des Benzophloroglucintrimethyläthers (Negri) 285. — Krystallform d. Guanazols (Negri) 285. — Krystallform des Campherylhydroxylamins (La Valle) 285. — Krystallographische Unters. einiger organ. Substanzen (Negri) 285. — Krystallform des α-Propylpyridinchloroplatinats (Negri) 286. — Krystallographische Unterss. einiger

organ. Verbb. (Scacchi) 286. — Krystallographische Unters. einiger neuer organ. Verbb. (Boeris) 286. — Krystallform zweier organ. Verbb. (Riva) 287. — Krystallform der Adipins. (Brugnatelli) 341. — Krystallform des Lävoglukosano (Wyrouboff) 342. — Krystallform eines Campherderivates (Minguin und Wohlgemuth) 342. — Krystallform des (1)-Parasulfophenyl-(3,5)-dimethylpyrazols (Högbom) 654. — Hydroxylaminderivv. (Lossen) 654. — Krystallform d. Vellosins (Traube) 656. — Krystallographische Unterss. einiger Oxymethylencampherderivv. (Arzruni, Schmelcher u. de Neufville) 656. — Krystallform der Pulvins. (Luedecke) 656. — Krystallform der γ-Methyläthylbromparacons. (Lenk) 656. — Krystallform des Cholestendibromids (Pelikan) 657. — Krystallbest. einiger neuer organ. Verbb. (Stengel) 657. — Krystallform isomerer Dibromvalerianss. (Stöber, Feurer, Stuber, Burwell, Scherer u. Glaubitz) 657. — Krystallform d. Abietins. $C_{19}H_{28}O_2$ (Graber) 658. — Krystallmessungen (Heberdey) 658. — Krystallform d. Acetylscoparins (Blumrich) 658. — Krystallform einiger organ. Verbb. (Dralle) 658. — Krystallform d. Borneols u. Isoborneols (Traube) 658. — Krystallform d. Kaliumisocyanats (Brugnatelli) 659. — Krystallform von Thiocarbamidmetallsalzen (Kurnakow u. Müller) 659. — Krystallform d. Rechtsconiingoldchlorids (Müller und Friedländer) 659. — Krystallform d. Hexahydrocarbostyrils (v. Haushofer) 659. — Santonin (Brugnatelli) 776. — Krystallform d. Dibromhydrinden (Marshall) 777.

Fettreihe.

Diäthylenkohlenwasserstoffe (Fournier) 78.

Kohlenwasserstoffe.

Zers. u. Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (Haber) 570.
Einw. v. Acetylen auf Eisen, Nickel und Kobalt (Moissan u. Moureu) 78. — Acetylen, eine Kohlenstoff-Wasserstoffsäure (Harpf) 79. — Zers. des Dijodacetylens (Meyer u. Pemsel) 79. — Automatischer Apparat zur Erzeugung von Acetylen (Castellani) 417. — Explosive Eigenschaften d. Acetylens (Berthelot u. Vieille) 917.
Zers. von Hexan u. Trimethyläthylen in d. Hitze (Haber) 237. — Einw. von Li auf KW-stoffe (Guntz) 287. — Acetylen (Clowes) 342. — Vinyltrimethylen und Äthylidentrimethylen (Gustavson) 574. — Veränderlichkeit der gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Zaloziecki) 725.
Hydrolyse v. Methyljodid (Rosenstiehl) 575.
Einw. v. Acylchloriden auf die Salze der Nitroparaffine (Nef) 15. — Neue Darst. des Chloroforms (Coupin) 15. — Darst. gasförmiger u. flüssiger KW-stoffe durch Einw. v. W. auf Metallcarbide (Moissan) 342. — Zers. v. Hexan in d. Hitze (Haber u. Samoylowicz) 377.

Alkohole.

Einw. von $HgCl_2$ auf Alkohole (Fonzes-Diacon) 288. — Tautomerie (Knorr) 1017.
Alkoholhydratfrage (Barendrecht) 534.
Die Äther der sekundären Allylalkohole (Fournier) 468.
Einw. v. Äthyljodid u. Zink auf $\Delta^{\alpha\beta}$-Fettester (Michael) 417. — Aluminiumalkoholate (Hillyer) 468. — Konst. d. Pinakolins (Delacre) 575.
Bildg. u. Ätherifikation d. Crotonalkohols (Charon) 576.
Einw. v. Licht auf Amylalkohol (Richardson u. Fortley) 777.
Haselnußöl (Schöttler) 417.
Einw. d. Chlorschwefels auf Pentaerythrit (Bugault) 584.
Quercit (Kiliani u. Schäfer) 418.

Säuren.

Neue Darstellungsweise einiger Laktone der Fettreihe (Fichter u. Herbrand) 16. — Elektrolyse d. Fettss. (Hamonet) 576.
Darst. von Formiaten (Goldschmidt) 221*. — Konst. einiger Derivv. d. Ameisens. (Freer u. Sherman jr.) 468.
Äthyläther d. gechlorten Essigss. (Rivals) 343. — Konst. d. Oxalessigs. (Michael u. Bucher) 343. — Nitraminessigs. (Hantzsch und Metcalf) 418. — Esterifikation von halogensubstituierten Essigss. (Lichty) 470. — Die Lsgg. d. Trichloressigsäure (Rivals) 577.
Einw. v. α-Brompropionylchlorid auf Bzl. in Gegenwart von $AlCl_3$ (Collet) 152. — Einw. v. Jodpropionsäureäthylester auf die Natriumderivv. des Isopropylmalonsäureesters (Heinke u. Perkin jr.) 726.
Säurefluoride (Meslans u. Girardet) 288.
Löslichkeitsbest. v. Salzen d. Caprons. u. Önanthyls. (Altschul) 888.
Verh. seifenähnlicher Substanzen gg. W. (Krafft u. Strutz) 16. — Rapins. (Zellner) 288. — Isansäure (Hébert) 470. — Ranzigwerden der Fette (Spaeth) 726. — Arachinsäure (Baczewski) 727.
Isomerieverhältnisse bei den ungesättigten Säuren (Autenrieth) 577. — Derivv. d. Dimethakryls. (Prentice) 955.
Isomerie d. Crotonss. (Autenrieth) 418. — Einw. v. Phenylhydrazin auf d. isomeren

β-Chlorcrotonsäureester (Autenrieth) 420. — Säurederivate der beiden isomeren β-Chlorcrotonss. (Autenrieth) 421.
Allentricarbonsäureäthylester (Goldschmiedt u. Knoepfer) 727. — Dehydroundecylens. (Krafft) 865. — Synthese in d. Adipinsäurereihe (Montemartini) 888. — Einige zweibasische Säuren (Étaix) 1090. — α-Methyladipinsäureanhydrid u. 2-Methylpentamethylenketone (Montemartini) 1091.
Synthetische Methode zur Gewinnung von γ-δ-ungesättigten SS. (Fichter) 1021.
Trithiodilaktyls. (Lovén) 956.
Neue Derivv. d. Cyanessigester (Klobb) 17. (Guinchant) 79. — Tautomerie d. Acetessigester (Traube) 343. — Additionsvorgänge bei d. Natriumderivv. v. Formyl- u. Acetessigestern u. Nitroäthanen (Michael) 344.
Einw. v. Natriumacetessigester auf β-Bromlävulinsäureester (Emery) 471. — Flüchtigkeit d. Lävulins. (Berthelot u. André) 624. — Bromwasserstoffaddition an Diallylessigs. und Diallylaceton (Oberreit) 821. — Einfl. der Substitution auf den Gang einiger Rkk. (Petrenko-Kritschenko u. Arzibascheff) 821. — Darst. des Dialkyläthylalkohols (Oberreit) 821.
Neue Darstellungsweise d. Glycerinsäure (Cazeneuve) 80.
Kuppelung von Malonsäureestern mittels einfacher Bindungen (Bischoff) 17. — Kuppelung v. Malonsäuredimethylestern mittels doppelter Bindung (Bischoff) 18. Kuppelung von Malonsäurediäthylester mittels doppelter Bindung (Bischoff) 20. — Kombinationen, welche zu Estern d. Methylacetylentetracarbonsäure führen sollten (Bischoff) 80. — Kombinationen, welche zu Äthylacetylentetracarbonsäureester führen sollten (Bischoff) 82. — Verseifung der alkylsubstituierten Malonsäureester (Hjelt) 535. — Zwei stereoisomere Methylcarbocaprolaktonsäuren (Hjelt) 535. — Verseifung einiger Ester dreibasischer Säuren (Hjelt) 536. — Geschwindigkeit d. Laktonbildg. bei einigen Säuren d. Zuckergruppe (Hjelt) 536. — Alkylsubstituierte Valerolaktone (Hjelt) 537. — Mono- und Diphenacetylmalonsäureester und das Verh. d. Acylmalonsäureester gg. Phenylhydrazin (Schott) 822. — Pentamethylmalons. und Pentamethenylessigs. (Verwey) 823. — Einw. gewisser saurer Oxyde auf Salze von Hydroxysäuren (Henderson und Barr) 957.
Oxytrimethylbernsteins. (Auwers u. v. Campenhausen) 236. — Gruppe d. Bernsteinsäuren u. Glutarsäuren (Auwers) 580. — Zweifach gebromte Bernsteinss. (Lossen) 957. — Zers. der zweifach gebromten Bernsteinss. durch W. (Lossen u. Riebensahm) 957.
α-Isopropylglutars. (Perkin jr.) 702. — Dimethyl-2.3-pentandisäure (α-β-Dimethylglutars. (Montemartini) 823.
Einw. v. Dimethylamin auf d. Diäthyläther d. Fumar- u. Maleïns. (Koerner u. Menozzi) 587.
Optisches Verhalten d. Äpfels. (Winther) 22. — Ester d. aktiven Äpfel- u. Milchs. (Purdie u. Williamson) 22. — Rotation d. Asparagins. (Marshall) 587.
Konfiguration der Weins. (Fischer) 83. — Derivv. d. Wein- u. Parabrenztraubens. (Mulder) 345.
Dimethylenglucons. (Henneberg u. Tollens) 471. — Monomethylenzuckers. (Henneberg u. Tollens) 472. — Einw. v. Formaldehyd u. Salzs. auf Weins. (Henneberg u. Tollens) 473.
Desoxaläther (Steyrer u. Seng) 889.
Synthesen v. Estern fünf-, sechs- u. siebenbasischer Fettss. (Bischoff) 345.

Äther.

Einw. v. Phosphors. auf Äther (Berthelot u. André) 625. — Gewinnung v. alkoholfreiem Äther (Fritzsche) 720*. — Einw. v. Licht auf Äther (Richardson u. Fortey) 823.

Aldehyde.

Einw. v. Salpeters. auf aliphatische Aldehyde (Ponzio) 83. — Chloralosen (Hanriot) 83. — Einw. v. Isobutyraldehyd auf Malon- und Cyanessigsäure (Braun) 83. — Acetal und Monochloracetal (Rivals) 346. — Einw. v. Na auf Aldehyd (Freer) 473. — Einw. des W. auf Formaldehyd (Delépine) 474. — Kondensationsprodd. des Isovaleraldehyds (Reychler) 586. — Thermische Eigentümlichkeiten v. Chloral- u. Bromalhydrat (Pope) 659.
Reduktion d. Crotonaldehyds (Charon) 475.

Ketone.

Kondensation von Äthern der Fettss. mit Ketonen u. Ketonss. (Perkin jr. u. Thorpe) 728.
Hydratation d. Pinakolins (Delacre) 85. — Ketone d. Fettreihe mit hohem Molekulargewicht (Bertrand) 288. — Synthese d. natürl. Methylheptenons (Barbier und Bouveault) 289.

Acetoxime.

Oxim d. salzsauren Glucosamins (Winterstein) 85. — Oxalenmonoamidoxim und Hydroxyloxamid (Holleman) 625.

Kohlehydrate.

Konst. d. Kohlehydrate d. Getreidestrohes (Cross u. Smith) 918.

Ammoniakderivv. d. Mannose, Sorbose u. Galaktose (de Bruyn u. Van Leent) 23. — Einige neue Hydrazone der Zucker (Van Ekenstein u. de Bruyn) 23. 705. — Einw. d. Alkalien auf Zucker (de Bruyn u. Van Ekenstein) 23. — Isorhamnose (Fischer u. Herborn) 474. — Inversion von Zucker durch Salze (Long) 660. — Vork. von Aminen im Rohrzuckersaft (Beeson) 661. — Krystallisierte d-Mannose (Van Ekenstein) 703. — Zers. von Monosacchariden durch Alkalien (Framm) 824. — Lyxons. (Fischer u. Bromberg) 825. — Inversion v. Zuckerlsgg. mittels schwefliger Säure (Stiepel) 890. 1022. — Einw. von Alkalilauge auf die Phenylosazone v. Di- u. Polysacchariden (Lintner) 891. — Isomaltose (Ost) 891. — Zers. d. Zucker durch SS. (Berthelot u. André) 958. — Arabinose (Berthelot u. André) 1022.

Merkwürdiges Verh. d. Chloralhydrates zu Stärkemehl u. Jod (Schaer) 661. — Konst. d. Jodstärke (Musset) 661. — Einw. d. Chloroforms auf Stärke (Musset) 703. — Hydrolyse d. Stärke durch SS. (Rolfe u. Defren) 961.

Ein drittes Diastase-Achroodextrin (Prior) 86. — Chemie d. Honigs (Künnmann u. Hilger) 476.

Konst. d. Getreidecellulose (Cross, Bevan u. Smith) 24. 347.

Stickstoffverbindungen.

Trennung der Methylamine (Delépine) 24. 153. — Pentaäthylstickstoff (Lachman) 24. — Methylamine (Delépine) 86. — Halogenisierte Amine d. Fettreihe (Luchmann) 152. — Fumarsaures Hydroxylamin u. dessen Zersetzungsprodd. (Tanatar) 153. — Malonsäurederivate einiger Amine d. Fettreihe (Piutti u. Giustiniani) 347. — Einw. v. H_2S auf Trimethyltrimethylentriamin (Delépine) 478. — Einwrkg. v. CS_2 auf Trimethyltrimethylentriamin (Delépine) 478. — Diäthylformocarbothialdin (Delépine) 479. — Einw. d. Alkalien auf d. neutralen aliphatischen Nitramine (Franchimont und Van Erp) 626. — Freies Hydrazin (de Bruyn) 627. — Einw. v. Alkalijodiden auf Hydroxylamin (de Bruyn) 628. — Rasche Best. d. Komponenten eines Gemenges v. primären, sekundären u. tertiären Aminen (Gassmann) 628. — Allylmethylnitramin (Umbgrove u. Franchimont) 704. — Methylnitramin (Franchimont u. Umbgrove) 705. — Darst. v. Jodoformhexamethylenamin (Eichengrün u. Marquardt) 720*. — Darst. einer Verb. aus Chloral u. Hexamethylentetramin (Farbwerke) 720*. — Gemischte, aliphatische, sekundäre Amine (Stoermer und v. Lepel) 866. — Thermische Unterss. über d. Hexamethylenamin (Delépine) 1023.

Einw. v. Salpeters. auf Mono- u. Dimethylamide (Franchimont) 25. — Konst. der Säureamide (Lachman) 480.

Bildg. d. aktiven β-Asparagins (Piutti) 826.

Derivv. d. Malonitrils (Schmidtmann) 25. — Derivv. d. Malonitrils u. deren Oxydation (Errera u. Bertè) 891. — Reduktion d. Dipropylmalonitrils (Errera) 892. — Synthese d. Nitroacetonitrils (Scholl) 1023.

Phosphine, Arsine.

Sauerstoffaufnahme durch Triäthylphosphin (Jorissen) 421. — Langsame Oxydation v. Triäthylphosphin, Propionaldehyd u. Benzaldehyd (Jorissen) 964. — Trimetaphosphims. (Stokes) 965.

Cyanderivate.

Nitroprussidnatrium (Hofmann) 87. — Darst. v. Cyanverbb. aus Schlempe (Reichardt u. Bueb) 221*. — Verh. stickstoffhaltiger organ. Körper gg. Mehrfach-Schwefelkalium (Aufschläger) 347. — Ferricyansalze u. ihre Anw. als Oxydationsmittel (Kassner) 348. — Einw. des Morphins, sowie d. Acetanilids auf Mischungen v. Ferrisalz u. Kaliumferricyanid (Schaer) 349. — Darst. d. Bromcyans, sowie d. Mono- und Dibromnitromethans (Scholl) 480. — Doppelcyanide (Varet) 481. — Darst. v. Ferricyanammonium (Tarugi) 629. — Darst. von Rhodansalzen (Goldberg u. Siepermann) 720*. — Darst. v. Alkalicyaniden (Hood u. Salamon) 768. — Gewinng. v. Cyanalkalien aus Schmelzen (Goerlich und Wichmann) 816*. — Käufliches Berlinerblau (Parry u. Coste) 825. — Darst. d. Bromcyans etc. (Tscherniac) 826. — Darst. v. Cyanverbb. aus lösl. Ferrocyan- u. Schwefelcyanverbb. enthaltenden Fll. (Bower) 856*. — Darst. v. Cyaniden (Pfleger) 911*. — Darst. v. Cyanverbb. aus Carbiden (Caro u. Frank) 1016*. — Gewinnung von Cyan bei der trockenen Dest. org. Substanzen (Drehschmidt) 1016*.

Darst. d. aliphatischen Senföle (Ponzio) 89.

Methylguanidin (Orlow) 662. — Guanidin (Pellizzari) 892.

Fulminate (Holleman) 629.

Kohlensäurederivate.

Das sogen. Carbothiacetonin (Heilpern) 89. — Konst. d. nach Coffeïn u. Theobromin im Harne auftretenden Methylxanthins

(Bondzyński u. Gottlieb) 289. — Kreatinine verschiedenen Ursprungs (Toppelius u. Pommerehne) 349. — Einwirkg. von Jodmethyl auf Xanthinsalze (Pommerehne) 349. — Formylharnstoffderivv. (v. Gorski) 826.
Acidylthiocarbimide, Thioharnstoffe und Harnstoffe (Dixon) 26. — Halogenadditionsprodd. substituierter Thiosinnamine (Dixon) 26.
Benzalbiuret u. verwandte Verbb. (Schiff) 90. — Acetyl- u. Benzoylbiuret (Ostrogovich) 91. — Darst. v. Derivv. d. Xanthins aus alkylierten Harnss. (Fischer) 221*. — Rk. des Alloxanthins aus Convicin d. Saubohnen u. Wicken (Ritthausen) 827.

Metallorganische.

Phosphopalladiäther (Finck) 968.

Tri-, Tetra-, Pentamethylenderivate.

Kondensation von Ketopentamethylen mit Aldehyden (Vorländer u. Hobohm) 481. — Neue Trimethylenverbb. (Henry) 629. — Tetramethylen-1.3-dioxalyls. (Kaltwasser) 867. — Neue Synthesen homocyklischer Verbb. (Rimini) 1092.
Dest. v. Holzkleie u. Holzabfällen (Bergmann) 816*.
Verb. d. Antipyrins mit d. Oxybenzoëss. (Patein u. Dufau) 240. — Phenylcumalin (Leben) 422. — Formopyrin v. Marcourt (Stolz) 481. — Berichtigung (Autenrieth) 867. — Bildg. v. Pyrazolonderivv. aus Chlorfumars. (Ruhemann) 868. — Pyrazolreihe. Verh. des Antipyrins gg. Halogenalkyle (Knorr) 124. — Additionsprodd. d. Antipyrins mit Benzoylchlorid (Knorr u. Rabe) 1027. — 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-oxy-5-pyrazolon (Pschorr) 1028. — Reduktion d. Nitrosoantipyrins (Knorr und Geuther) 1028. — 4-Amidoantipyrin (Knorr u. Stolz) 1029.
Einw. v. $AlCl_3$ auf thiophenhaltiges Bzl. (Boedtker) 629. — Dithienylphenylmethan und einige Nitroderivv. (Töhl und Nahke) 827. — Teerthioxen (Keiser) 1092.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Gesetzmäßsigkeiten bei d. Substitution aromatischer Verbb. (Meyer) 827.

Kohlenwastoffe. sers

Einw. v. Äthyloxalylchlorid auf aromatische KW-stoffe bei Gegenwart v. $AlCl_3$ (Bouveault) 27. 91.
m-Dichlorbenzol (Chattaway u. Evans) 28. — Zerlegen d. flüssig. KW-stoffe zwecks Benzolgewinnung (Nikiforoff) 221*. — Benzolkern (Vaubel) 482. — Einw. des Hydroxylamins auf Nitrobenzol (Angeli) 484. — Elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in salzsaurer Fl. (Löb) 537. — Reinigung thiophenhaltiger KW-stoffe (Haller u. Michel) 828. — Einwrkg. v. α-Brombutyrylchlorid auf Bzl. in Ggw. v. $AlCl_3$ (Collet) 918. — Derivv. v. Trichlordinitrobenzol (Jackson und Lamar) 969. — Einw. von Schwefelnatrium auf 1.4-Nitrochlorbenzol (Kehrmann u. Bauer) 1030. — Einw. v. Alkalisulfit auf m-Dinitrobenzol (Nietzki u. Helbach) 1093.
p-Benzoyltoluol (Bourcet) 586.
Zus. d. Isodiazohydroxyde (Bamberger) 92. — Diacetylmesitylen (Meyer) 93. — Konstitution d. Dibrompseudocumenolbromids (Auwers u. Baum) 1030. — Ketobromide aus as.m-Xylenol (Auwers und Ziegler) 1033. — Neue Derivv. des p-Oxybenzaldehyds, d. p-Cyanphenols u. d. p-Oxybenzoës. (Auwers u. Reis) 1035. — Konst. d. Oxyazokörper (Auwers) 1036.
Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ (Schickler) 28. — Darst. v. künstl. Moschus (Fabr. et Produits Chimiques etc.) 222*. 615*.

Phenole.

Einführung d. Methylsulfonsäuregruppe in aromatische Phenole (Farbenfabriken) 612*.
Abkömmlinge d. Phenyläthers (Haeussermann und Teichmann) 153. (Häussermann und Bauer) 868. — Einige Rkk. des m-Dimethylaminophenols (Lefèvre) 484. — Bildung von Diphenylenoxyd aus Phenyläther (Graebe und Ullmann) 538. — o-Halogennitrobenzole u. o-Aminophenyläther (Ullmann) 588. — Darst. v. neuen Kondensationsprodd. aus Phtalsäureanhydrid u. dialkylierten m-Amidophenolen (Baseler chem. Fabrik Bindschedler) 613*. — Phenolderivate (Meldola, Woolcott u. Wray) 777. — Feste Lsgg. v. Phenol in Benzol (Garelli) 892. — Technische Anw. v. o- und p-Nitrophenol (Paul) 893.
Trennung des Kreosols u. Guajakols von den im Kreosot enthaltenen einatomigen Phenolen (Kumpf) 1016*.
Beziehungen zwischen der Konst. organ. Verbb. und ihrer Oxydierbarkeit durch Lakkase (Bertrand) 93.
Neue Derivv. des Veratrols (de Gaspari) 154. — Nitroguajakol (Meldola) 350.
Kondensation v. Phloroglucin mit Zuckerarten u. Aldehyden (Councler) 485. — Darst. von Brenzkatechinmonoacetsäure (Majert) 613*. 816*. 911*.
Kondensation von Chloral mit Resorcin (Hewitt u. Pope) 662.

Einw. des Benzaldehyds auf Chloracetopyrogallol (Kesselkaul u. v. Kostanecki) 485.
Zwei isomere Nitrosophloroglucindiäthyläther (Moldauer) 729. — Einw. d. Antipyrins auf Körper, welche drei Phenolhydroxyle enthalten (Patein u. Dufau) 779.

Chinone.

Einfluſs der Substituenten auf die Oximbildung der Chinone (Kehrmann und Hertz) 94.
Durochinon u. die Einw. der Aminbasen auf Chinone (Rügheimer u. Hankel) 869. — Didurochinon (Rügheimer u. Hankel) 870.

Aldehyde.

Darst. aromatischer Aldehyde (Bouveault) 378. — Synthese v. aromatischen Aldehyden u. Säuren mittels $AlCl_3$ (Bouveault) 779.
Einw. von Benzaldehyd auf Diäthylketon (Vorländer u. Hobohm) 94. — Darst. v. p-Amidobenzaldehyd, sowie von im Kern substituierten p-Amidobenzaldehyden (Geigy & Co.) 222*. 613*.
Derivate des m-Dijod-p-oxybenzaldehyds (Paal u. Mohr) 1093.
Anethol (Grimaux) 290. — Zwei Isomere d. Anethols (Moureu) 378.
Phenylhydrazon u. Oxim d. Protokatechualdehyds (Wegscheider) 95.
Lophin u. Glyoxalin (Kulisch) 290.

Ketone.

Einw. v. Thiophenol auf Diketone d. aromatischen Reihe (Troeger u. Eggert) 290.
Einw. von Benzaldehyd auf Acetophenon (v. Kostanecki und Rossbach) 155. — Einw. v. Alkalien auf Benzalacetophenon u. Benzaldiacetophenon (v. Kostanecki u. Tambor) 155. — Anw. v. $SbCl_5$ zur Darst. v. aromatischen Ketonen (Comstock) 350. — Äther einiger ungesättigter Oxyketone (v. Kostanecki u. Schneider) 486. — Aromatische Thioketone (Hostmann) 663. — Darst. von Chloralacetophenonoxim (Jensen) 856*. — Darst. v. Acetophenonphenetidid (Valentiner u. Schwarz) 856*. — Einw. v. Benzaldehyd auf Methyl-p-tolylketon (v. Kostanecki u. Rossbach) 871. — Einw. des Furols auf Acetophenon (v. Kostanecki und Podrajansky) 871. — Darst. v. Ketonen aus Propenylverbb. d. aromatischen Reihe (Hesse) 1016*. — Flavonderivv. (Friedländer u. Löwy) 1093. — Einw. d. Glykokolls auf Acetophenon-o-carbons. (Gabriel u. Giebe) 1094.
4.5-Diphenyloctan-2.7-dion (Harries und Eschenbach) 871.

Halogensubstitutionsprodd. des Resacetophenons u. seines Diäthyläthers (Segalle) 291.

Säuren.

Reduktion der Phenolcarbonss. (Einhorn) 29. — Ersatz v. Carboxyl durch Amid in mehrbasischen SS. (Curtius u. Clemm) 95. — Chemie d. Esterbildg. (Meyer) 156. — Acylsuperoxyde u. deren Einw. auf reduzierende Körper (Vanino u. Thiele) 422. — Theorie der Esterbildg. (Wegscheider) 1096.
Elektrolyse d. Benzoësäure (Löb) 423. — Darst. optisch-aktiver m-Methyl-p-oxybenzoës. (Rügheimer) 486.
Darst. von Anisidincitronens. (v. Heyden Nachf.) 1016*.
Darst. v. Phenylacetylen (Holleman) 629. — Kondensationsmethode von Claisen (Boëseken) 629.
3-Nitro-p-oxybenzoësäure u. 3-Amino-p-oxybenzoës. (Diepolder) 351. — Die drei Chlorbenzolazosalicylss. (Hewitt u. Stevenson) 664. — Darst. d. Phenylesters d. Dijodsalicyls. (Herzfeld) 911*.
Konst. d. Monoäthyl-β-resorcylsäure (Gregor) 96.
Luteolin (Perkin) 96. — Einw. v. Salpeters. auf Bromprotokatechusäure (Zincke und Francke) 1096. — Bromprotokatechuss. (Zincke u. Francke) 1099.
Chlorierung der Gallussäure (Biëtrix) 379.
Darst. eines Kondensationsprod. aus Tannin u. Formaldehyd (Merck) 1016*. — Konst. d. Gerbs. (Schiff) 1049.
Morin (Bablich u. Perkin) 97.
Existenz v. zwei o-Phtalss. (Howe) 30. — Darst. v. Phtals. u. Phtalons. (Tscherniac) 222*. — Darst. v. Jodderivv. des Phenolphtaleïns (Classen) 222*. 912*. 1048*. — Perhalogenierte Phtalsäuren (Rupp) 379. — Phtaleïne (Herzig und Meyer) 729. — Tautomerie der o-Aldehydss. (Liebermann) 828. — o-Phtalaldehyds. u. aromatische Basen (Glogauer) 829. — α-Methylphtals. (Blank) 1050. — Entgegnung an Herrn Tscherniac (Scholl) 1050.

Amine. Amide, Azoverbindungen etc.

Darst. von Phenylamido-α-naphtolsulfoss. (Cassella & Co.) 222*.
o-Amidobenzylamine (Busch) 97. — Darst. geschwefelter Basen aus m-Diaminen (Kalle & Co.) 223*. — Darst. v. Hexanitrodiphenylamin (Chem. Fabr. Griesheim) 223*. — Oxydation d. Hydroxylamins durch Benzolsulfochlorid (Piloty) 241. — Reduktion d. Benzylamincarbonsäuren (Einhorn) 241. — Einwrkg. von Orthoameisenäther auf primäre aroma-

tische Amine (Walther) 291. — Kondensation d. Benzaldehyds mit Acetessigester (Lachowicz) 730. — Wirkung von Säuren auf Salze d. Nitroverbb. (Konowalow) 830. — Nitrierende Wirkg. der Salpeters. auf gesättigten Charakter besitzende Kohlenwasserstoffe und deren Derivv. (Konowalow) 830. — Darst. von symmetrisch substituierten (p)-Alphyl-(o)-alkyl-op-toluylendiaminen (Farbenfabriken) 912*. — Trennung v. Gemengen primärer aromatischer Basen mittels Formaldehyde (Farbwerke) 951*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus Formaldehyd u. aromatischen Hydroxylaminen (Kalle & Co.) 1048*. — Hydroxyl- u. Halogenderivv. sekundärer und tertiärer Basen (Gabriel u. Stelzner) 1051. — Verh. der Benzsulfhydroxams. gg. Alkali (Divers) 1051. — Bromäthylxylenoläther (Schrader) 1052. — Darst. von aromatischen Amidoammoniumbasen (Farbwerke) 1069*.

Einw. von Benzolsulfochlorid auf Nitrosodimethylanilin (Börnstein) 156. — Darst. v. m-Nitranilinsulfos. und ihren Homologen (Nietzki) 223*. — Doppelverbb. v. Anilin mit Metallsalzen (Schroeder van der Kolk) 351. — Darst. von p-Amidobenzylanilin (Farbwerke) 952*. — Darst. v. Paraamidophenylglycin (Farbwerke) 1048*.

Einw. v. Säurechloriden auf Silbersalze d. Anilide (Wheeler und Boltwood) 31. — Kondensationsprodd. d. Diphenyloxäthylamins (Söderbaum) 33. — Kondensation von Hydrolen u. aromatischen Aminen (Prud'homme) 157. — Symmetrisches Triamidotoluol (Palmer u. Brenke) 157. — Stereochemie d. Stickstoffverbindungen (v. Miller u. Plöchl) 158. — Einw. der Aldehyde auf aromatische Orthodiamine (Hinsberg und Koller) 159. — Oxydationsprodd. d. Orthoamidodiphenylamins (Fischer und Dischinger) 291. — Anilverbb. und neue isomere derselben (v. Miller u. Plöchl) 424. — Dehydrothiotoluidin u. Primulinbase (Vaubel) 425. — Synthese d. Aposafranons (Kehrmann und Bürgin) 487. — Ein mit Diphenylfluorindindichlorhydrat isomeres Azoniumchlorid (Kehrmann u. Bürgin) 487. — Einw. von Halogenschwefel auf aromatische Amine (Edinger) 1100. — Verh. d. o-Nitro-p-phenylendiamins gegen salpetrige S. (Bülow) 1106. — Phenäthylamin (Lovén) 1107. — Darst. von Phenylhydroxylamin (Goldschmidt) 1107. — Einw. v. Hydroxylamin auf Nitrokörper (Schultze) 1107.

Bromderivv. v. m-Phenylendiamin (Jackson u. Calvert) 242.

Benzylierte Parafuchsine (Prud'homme) 160. — Induline u. Safranine (Lefèvre) 161. — Unterscheidung des gewöhnlichen u. des sauren Fuchsins. Schiff'sche Rk. (Cazeneuve) 162. — Konst. der Farbbasen der Triphenylmethanreihe (Weil) 243. — Eigenschaften d. Fuchsine; Oxydation durch d. PbO_2 (Prud'homme) 352. — Unterscheidung zwischen Salzen und Äthern (Rosenstiehl) 487. — Hydrolyse methylierter Farbstoffe (Rosenstiehl) 779. — Erwiderung (v. Georgievics) 832. — Säureverbb. einiger natürl. gelber Farbstoffe (Perkin) 970. — Verh. d. Chinonimidfarbstoffe gegen naszierendes Brom (Vaubel) 1052. — Konfiguration d. Chinonimidfarbstoffe (Vaubel) 1053. — Patentblaufarbstoffe u. einige Derivate des Benzylsultons, Benzylsultams u. Benzalsultims (Fritsch) 1101.

Quecksilbersalze d. Anilide (Wheeler und Mac Farland) 352. — Einw. alkalischer Hypobromite auf Succindiamid (VanDam) 587. — Einw. alkalischer Hypochlorite u. -bromite auf Amide (Hoogewerff und Van Dorp) 587. — Diacidanilide (Wheeler) 972.

Darst. von Amidoammoniumbasen (Farbwerke) 1069*.

Umwandlung d. p-Sulfaminbenzoës. durch Wärme (Remsen u. Muckenfuſs) 33. — Darst. v. Nitrosoverbb. der Metaamidophenole (Farbwerk Mühlheim) 223*. — Darst. v. p-Diamidodiphenylaminsulfoss. (Farbenfabriken) 223*. — Einwrkg. von o-Aminobenzoësäure auf Trichlorpinon (Astre) 780. — Chinon-o-aminobenzoës. (Astre) 780. — Einw. v. o-Aminozimmts. auf Trichlorchinon (Astre u. Stévignon) 780.

Benzimidoäthyl- u. Benzimidomethyläther (Bushong) 243. — Phtalimid (Mathews) 665. — Benzylidenimid (Busch) 893. — Einw. v. Ammoniak u. Alkylaminen auf Bromäthylphtalimid (Ristenpart) 1102. — α-Methylphtalid und o-Äthylbenzoës. (Giebe) 1103.

Überführung v. Nitrilen in Amine durch Elektrolyse (Ahrens) 781. — Einw. von Natrium auf aromatische Nitrile (Lottermoser) 1054.

Azimidoverbb. (Zincke) 162. — Schluſserklärung (Bamberger) 165. — Diazophenole (Hantzsch u. Davidson) 165. — Geschwindigkeit d. Überganges v. Diazoamidokörpern in Amidoazoverbb. (Goldschmidt u. Reinders) 244. 588. — Verh. einiger Diazoverbb. gegen Kaliumsulfit (Bamberger u. Kraus) 488. — Geschwindigkeit des Überganges v. Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen (Goldschmidt und Reinders) 588. — Darst. von Diamidophenylazimidobenzol (Farbwerke) 613*. — Einw. v. Diazokörpern

auf Tartrazin (Gnehm u. Benda) 882. — Darst. v. Diamidoazoverbb. (Farbwerke) 1069*. — Darst. von Doppelverbb. des Chlorjods mit Diazokörpern (Froehlich) 1069*.
Indazolderivv. (Auwers) 34. — Einw. des Chlors auf Benzoilnitrocarbazol (Lamberti-Zanardi) 167. — Gruppe von Phenyloxytriazolen (Widman) 488. — Hydroxytheophyllin (Widman) 489. — Synthese d. Diphenyltetrazols (Wedekind) 538. — Derivate des Hydrosulfamins (Busch) 882. — Zwei isomere Bromdiphenacyle (Paal und Demeler) 872. — Aromatische Oxazole u. Imidazole (Minovici) 872. — Substituierte Phenyloxytriazole (Young) 1104.
Konst. d. Fluorindine (Kehrmann u. Bürgin) 36. — Phtalazinderivv. (Bromberg) 168. — Synthese v. Trimethylpyrazin u. Tetramethylpyrazin (Brandes u. Stoehr) 292. — Pyrazine u. Piperazine (Stoehr) 292. — Benzolsulfins. als Reagens (Hinsberg u. Himmelschein) 884. — Synthese v. Dioxazinderivv. (Kehrmann u. Bürgin) 834. — Diazomethandisulfons. (v. Pechmann) 885. — Hydrierte Azine (Hinsberg u. Garfunkel) 919. — Citrazinsäure (Sell) 973. — Aldazine, Ketazin u. Benzosazone v. Aldosen u. Ketosen (Davidis) 1104.
Einw. v. salpetriger Säure auf Diphenylsulfosemicarbazid u. Diphenylsemicarbazid (Busch und Becker) 426. — Hydrazide u. Azide organ. SS. (Curtius) 427. 731. — Einw. von Säurehydraziden auf Säurehydrazide (Curtius u. Hofman) 427. — Hydrazide u. Azide d. Phtalss. (Davidis) 731.
Einw. v. Formaldehyd auf Phenylhydrazin in saurer Lösung (Goldschmidt) 169. — Einw. von Formaldehyd auf as-Methylphenylhydrazin in saurer Lsg. (Goldschmidt) 169. — Aldehydate d. Phenylhydrazins (Causse) 169. — Reduktion mittels Phenylhydrazins (Walther) 298. Einw. v. Phenylhydrazin auf Gallus- u. Dibromgallussäure (Biétrix) 293. — Einw. v. Hydrazin auf die Glyoxylss. der aromatischen Reihe (Bouveault) 379. — Darst. v. Hydrazinsalzen (Farbenfabr.) 613*. — Einw. v. Formaldehyd auf Phenylhydrazin (Walker) 665. — Einw. v. Formaldehyd auf Phenylhydrazin und Hydrazone (Walker) 782. — Einw. von Hydrazinen auf Nitrile (Engelhardt) 1104.
Einw. v. methylalkoh. Kali auf Trinitrobenzoës. (Van Leent) 88. — Substitution der Nitrogruppen durch Einw. von HCl (HBr) (de Bruyn u. Van Leent) 38. — Darst. des Diphenyljodiniumjodids (Willgerodt) 836. — Isomerie d. Nitrokörper (Hantzsch und Schultze) 873. — Nitrosophenylhydroxylamins (Bamberger u. Ekecrantz) 1056.
Einw. v. Brom auf aromatische Jodverbb. (Hirtz) 169. — Rationelle Darstellungsweisen v. Jodoverbb. (Willgerodt) 244. — Jodoso- u. Jodoxybenzaldehyde (Patterson) 539. (Meyer u. Patterson) 732.
α-Halogenketoxime (Scholl u. Matthaiopoulos) 245.
Umwandlung d. α-Aldoxime in Nitrile (Minunni u. Vassallo) 88.
Konst. d. Safranine (Nietzki) 170. (Fischer) 539. — Phenazinbildgg. (Fischer) 540.

Kohlensäurederivate.

Symmetrische aromatische Harnstoffe (Cazeneuve u. Moreau) 170. — Diphenyl- u. Ditolylharnstoffe (Guareschi) 540.

Cyanverbindungen.

Einige neue Cyanss. (Klobb) 853.

Styrolgruppe.

Derivv. d. Diamylens u. d. Isodibutylens (Schindelmeiser) 354. — Beziehungen d. Chloracetyls u. Chlorbenzoyls zum Styrol (Tager) 354.
Erwiderung (Michael) 836. — Herrn Michael zur Erwiderung (Liebermann) 836. — Darst. eines schwefelhaltigen Körpers aus Zimmtsäureestern (Farbenfabriken) 912*.
Melilotol (Wischo) 540. — Phenylcumalin (Severini) 1107.
Phenylpropiolamid (Bauke) 588. — Einw. v. NH_3 auf d. Äther d. Phenyldibrompropions. (Baucke) 588.
Einw. v. HBr auf Eugenol (Moureu) 781. — Umwandlung d. Phenosafranins u. d. Rosindulins in die zu Grunde liegenden Azoniumverbb. (Kehrmann) 1108.

Diphenylgruppe.

Thiodiphenylamin (Unger und Hofmann) 171. — Acetessigester (Japp u. Lander) 354. — Darst. d. Diphenacyls (Fritz) 854. — Carbazolderivv. (Votoček) 490. — Synthese v. Pentacarbonringen (Japp u. Murray) 707. — Oxy- u. Aminoderivv. d. Diphenylsulfons (Hinsberg u. Himmelschein) 886. — Di-o-diamidodiphenyl (Täuber 875. — Einw. v. Sulfurylchlorid auf Carbazol (Mazzara u. Lamberti-Zanardi) 893.
Dimethoxydiphenylmethan (Mackenzie) 246.
Synthese v. Pentacarbonringen. Anhydracetonbenzil u. seine Homologen (Japp und Lander) 171. — Kondensation von Benzil mit Acetondicarbons. (Japp und Lander) 172. — Reduktion d. Desylen-

essigs. u. Konst. v. Zinin's Pyroamars. (Japp u. Lander) 173. — Orthodinitrobenzylidenbenzidin und einige Derivate (Francis) 173.
Diphenylbenzole (Chattaway u. Evans) 246.
Einführung eines vierten Radikals an Stelle von Hydroxyl in das Triphenylcarbinol (Weisse) 174.
Oxydation durch Hydroxylaminchlorhydrat (Biltz) 837.
Diphenyldiphenylen- und Tetraphenylenpinakolin (Klinger und Lonnes) 837. — Benzhydroläther u. Benzpinakoline (Klinger u. Lonnes) 839. — Diphenyldiphenylen- u. Tetraphenylenäthylen (Klinger u. Lonnes) 839.
β-Ketonss. (Ruhemann u. Wolf) 875.
Diphenacylcyanessigs. (Klobb) 782.
Derivate des Phenylacetons (Kolb) 39. — Körper mit achtgliederigem Ringe (Sondheimer) 39. — Kombination von Benzophenonchlorid mit Benzol und Toluol (Lohse) 429.

Indolgruppe.

Einw. d. Alkyljodide auf d. Indolen (Ciamician u. Boeris) 893.
Indoliumbasen u. ihr Indolinon (Brunner) 174. — Konst. d. Basen, welche aus d. Indolen durch Einw. von Alkyljodiden entstehen (Ciamician u. Piccinini) 660. — Indolinone (Brunner) 732.
Phenyloxyindol u. Nitrosobenzoës. (Fischer) 839.

Terpene und Campher.

Kondensationsprodd. cyklischer Ketone u. Synthesen innerhalb der Terpengruppe (Wallach) 246. — Ortsbest. in d. Terpenreihe (Baeyer) 490. 493. — Einw. von Brom auf Pinen (Tilden) 540. 667. — Pinentetrabromid (Tilden und Nicholls) 667. — Santalal (Chapman u. Burgess) 668. — Derivv. d. Camphensulfonsäure (Lapworth u. Kipping) 707. — Isolemonverbb. (Barbier und Bouveault) 782. — Ketopins. (Armstrong) 974.
Elektrolyse v. Kaliumalloäthylcamphorat (Walker u. Henderson) 176. — Einw. d. salpetrigen Säure auf einige Oxime der Campherreihe (Angeli u. Rimini) 177. — Derivv. d. Camphers. (Kipping) 247. — Substanzen, welche Rotationsvermögen im fl. u. krystallinischen Zustande zeigen (Pope) 248. — Unterss. in d. Campherreihe (Beckmann) 295. — Mononitril d. Camphers. (Oddo und Leonardi) 354. — Synthetische Darst. d. Camphorons. und ihrer Abkömmlinge (Komppa) 380. — Konstitution der inaktiven Campholens. (Guerbet u. Béhal) 381. — Krystallographische Eigenschaften des Benzylidens, Methyls und Äthylsalicidens (Minguin) 381. — Konst. d. Camphers und seiner Derivv. (Bredt) 541. — Camphernitril (Haller und Minguin) 589. — Krystallform einiger Alkylcampher (Minguin) 590. — Neue Base von Campheroxim (Forster) 708. — Campholid (Haller) 783. — Diphenylanthron (Haller und Guyot) 784. — Bromderivv. d. Benzal- u. Benzylcamphers (Haller u. Minguin) 784. — Einw. v. Acetylchlorid auf Isonitrosocampher (Haller u. Minguin) 785. — Camphersäure (Noyes) 974. — Derivate d. Dihydro-cis-campholyts. (Harris) 975.
Berichtigung über Borneol (Reychler) 494.
Menthen u. tertiäres Menthol (Masson und Reychler) 494.

Naphtalingruppe.

α_1-α_2-Thionaphtalin u. einige seiner Derivv. (Herzfelder) 42. — Bildg. der Binitronaphtaline (Gassmann) 177. — Darst. beständiger naphtalinsulfosaurer Tetrazofarbstoffe (Becker) 224*. — Isomere Naphtalinderivv. (Friedländer u. Rüdt) 298. — Ungesättigte Sulfone d. Naphtalinreihe (Troeger u. Artmann) 298. — Einw. von Äthyloxalylchlorid auf Naphtalin (Rousset) 382.
Fluoren u. Acenaphten (Hodgkinson) 179.
Lomatiol (Hooker) 785. — Konst. d. Lapachols u. seiner Derivv. (Hooker) 786.
Einw. v. Säurechloriden auf Naphtoläther (Rousset) 177. — Darst. der β_1-β_2-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfos. (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 224*. — Rkk. d. Benzonaphtols (Christomanos) 429. — Darst. v. Naphtoresorcin (Farbenfabriken) 614*. — γ-Amidonaphtolsulfos. (Täuber und Walder) 876. — α-Amido-β-Naphtoläther (Paul) 1057.
1,8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Paul) 1058.
Azoniumverbb. aus β-Naphtochinonsulfos. u. Phenyl-o-phenylendiamin (Kehrmann u. Locher) 840.
β-Naphtylessigs. (Blank) 1058.
Meldola's Base (Paul) 733. — Diamidonaphtalinsulfoss. (Friedländer und Kielbasinski) 841. — Naphtazine (Fischer u. Albert) 877.

Phenanthren, Anthracen etc.

Neue Synthese der Phenanthridinbasen (Pictet u. Hubert) 42. — Bildg. d. Akridons (Pictet u. Hubert) 43. — Wrkg. d. Aluminiumchlorids (Freund) 734.
Dianthranol (Orndorff u. Bliss) 249.
Anthranol (Haller u. Guyot) 300.
Neue Hydroxylierungsmethode in d. Anthrachinonreihe (Wacker) 789.

Pyridingruppe.

Die Anderson'sche Rk. (Cossa) 43. — Konst. des Pilokarpins (Kundsen) 708. — α-Acetacetylpyridyl (Micko) 734. — β-Benzoylpicolins. u. β-Phenylpyridylketon (Jeiteles) 734. — Synthese von Pyridinverbb. (Guareschi) 841.

Chinolingruppe.

Jodisochinoline und isomere Jod-o-Phtalss. (Edinger) 178. — Nitro- u. Amidochinoline (Claus u. Setzer) 179. — Oxydationsvorgänge in d. Chinazolinreihe (Niementowski) 181. — Darst. v. Metalldoppelsalzen d. Rhodanate u. Alkylrhodanate d. Pyridins u. Chinolins (Edinger) 224*. — Darst. v. i-Chinolinderivv. (Fritsch) 224*. — Chininsäureester und dessen Überführung in p-Oxykynurin (Hirsch) 300. — Meta-ana-dinitroorthooxychinolin (Schanz und Dewitz) 429. — Darstellung von Chinolin u. Chinolinderivaten (Knueppel) 614*. — γ-Acetacetylchinolyl (Weidel) 735. — o-Oxychinolinalkylate (Claus und Mohl) 736. — Unterss. über α-β-Dimethylchinolin (Fraenkel) 877. — Chinoxalinabkömmlinge (Hinsberg) 920. — Synthese des 3(n)-o-Amidophenyldihydrochinazolins (Kromschröder) 1059. — Chinazolinsynthesen (Paal) 1059. — Synthese d. 3-Propylisochinolins (Albahary) 1061. — Synthese d. 3(n)-o-Anisyldihydrochinazolins (Schilling) 1061. — Abkömmlinge des Isocumarins, Isocarbostyrils u. Isochinolins (Harper) 1108.

Weniger bekannte Körper.

Tropinon u. Nortropinon (Willstätter) 301. — Digitalisglucoside u. Spaltungsprodd. (Bourquelot) 356. — Coronilla u. Coronillin (Schlagdenhauffen u. Reeb) 480. — Ein in d. Adonis aestivalis L. enthaltenes Glykosid (Kromer) 590. — Quercetin und seine Derivv. (Herzig) 737. — Salicin (Visser) 738. 921. — Digitoxin (Kiliani) 790. — Vicin, ein Glykosid (Ritthausen) 841. — Chemie d. schwarzen u. weifsen Senfs (Gadamer) 922.

Die Isomeren d. Pyrocinchonsäure (Fittig) 494. — Cincholoipons. (Skraup) 738. — Einw. v. Jodmethyl auf Papaverinsäure (Goldschmidt u. Kirpal) 739.

Oxalpiperidide (Franchimont u. Van Erp) 43. — β-Naphtylpiperidin u. β-Naphtyl-α-pipecolin (Koth) 44. — Piperidide (Franchimont u. Taverne) 44. — Ausscheidung u. Nachw. des Cinchonamins (Ellram) 182. — Geschichte d. entdeckten u. Scopolamin genannten Hyoscins (Hesse) 182. — Hyoscin (Hesse) 182. 431; (Schmidt) 182. — Darst. v. Chinolinrhodanat (Edinger) 224*. — Argin u. Arginin (Quiroga) 302. — ψ-Tropigenin (Willstätter) 431. — Scopolamin und Atroscin (Hesse) 432. — Chemie der Kaktaceen (Ewell) 433. — Stereoisomere Copellidine (Levy u. Wolffenstein) 495. — Stereoisomere Coniine (Wolffenstein) 495. — Alkaloide d. Coca u. Belladonna (Gassmann) 548. 895. — Die Alaune stickstoffhaltiger Basen (Orlow) 590. — Alkaloide der Lupinensamen (Schmidt) 668. — Eucain (Merling) 709. — Atisin (Jowett) 740. — Einw. v. Methylalkohol auf Akonitin (Dunstan, Tickle u. Jackson) 791. — Alkaloide v. Corydalis cava (Ziegenbein) 792. — Corydalisalkaloide (Schmidt) 792. — Drehungsvermögen d. Atropins u. d. Atropinsulfats (Gadamer) 794. — Scopolamin (Schmidt) 842. — Derivv. des Isonarkotins (Liebermann) 842. — Bebirin (Scholtz) 843. — Vork. v. Stachydrin in d. Blättern von Citrus vulgaris (Jahns) 843. — Cuskhygrin (Liebermann u. Cybulsky) 843. — Reduktionsprodd. d. Cinchomerons. u. Apophyllens. (Königs u. Wolff) 844. — Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin (Königs u. Husmann) 844. — Einw. v. Brom auf Tropinon (Willstätter) 845. — Bildg. v. ψ-Tropigenin (Willstätter) 845. — Ein Isomeres d. Cocaïns (Willstätter) 845. — Alkaloide d. Granatwurzelrinde (Ciamician u. Silber) 894. — Konst. des Emetins (Kunz-Krause) 894. — n-Methyltropanin (Ciamician und Silber) 895. — Darst. v. Pseudotropin aus Tropin (Willstätter) 1069*. — Darst. v. Cocaïn-Aluminiumcitrat (Riedel) 1070*. — Lappakonitin, Septentrionalin u. Cynoctonin (Rosendahl) 1109. — Scopolamin und i-Scopolamin (Hesse) 1110.

Desamidoalbumin (Schiff) 188. — Protogen (Blum) 356. — Proteïde der Kartoffel (Osborne u. Campbell) 433. — Abspaltung eines Pyridinderivates aus Eiweifs (Cohn) 433. — Legumin u. andere Proteïde d. Erbse u. Wicke (Osborne und Campbell) 434. — Conglutin u. Vitellin) 435. — Leucinimid (Ritthausen) 847. — Nucleïne (Kossel) 1110.

Nachw. v. Verfälschungen ätherischer Öle (Gossart) 183. — Raphanol (Moreigne) 302. — Palmarosaöl (Gildemeister und Stephan) 356. — Ätherische Öle (Duyk) 358. 795. 976. — Angelikaöl (Ciamician u. Silber) 435. — Ein neues Apiol (Ciamician u. Silber) 486. — Wertbest. einiger ätherischer Öle (Schimmel & Co.) 977. — Ätherische Öle v. Angelica archangelica (Giordani) 1110. — Französisches Rosenöl (Dupont und Guerlain) 1111.

Sekrete (Tschirch) 184. 795. — Sandarac-

harz (Balzer) 184. 437. — Sandarac (Tschirch und Balzer) 437. — Milchsaft von Antiaris toxicaria (Kiliani) 591. — Zanzibarkopal (Stephan) 795. — Harze (Tschirch) 878. — Gummigutt (Tassinari) 895.
Flavonderivv. (Friedländer u. Rüdt) 357. — Rutin (Wischo) 591. — Quercetin in d. äufseren Haut d. Zwiebel (Perkin u. Hummel) 669. — Farbstoff d. Rinde v. Myrica nagi (Perkin u. Hummel) 669. — Farbstoff v. Ouebracho (Perkin u. Gunnell) 741. — Farbstoff des sizilianischen Sumach, Rhus coriariae (Perkin u. Allen) 741. — Farbstoffe der Pyroningruppe (Biehringer) 1111. — Konst. der Oxydationsderivv. d. Santons. (Francesconi) 1114.
Anemonin (Meyer) 303. — Der wirksame Bestandteil d. Rinde v. Streblus asper (Visser) 437.

Schwefel- und Selenverbindungen.

Halogenderivv. der Sulfonamide (Kastle, Keiser u. Bradley) 249. — Darst. schwefelhaltiger Basen (Kalle & Co.) 614*. — Phenylsulfamide (Rabaut) 796. — Trioxyphenylendisulfid (Genvresse) 797. — Paratoluolsulfinsäure (v. Meyer) 797. — Einw. v. Ammoniak u. Aminbasen auf Disulfide (Busch u. Stern) 895.

Metallorganische.

Merkuriobenzilammoniumsalze (Pesci) 630.
Chlorphosphine d. aromatischen Reihe u. ihre Derivv. (Michaelis) 1116.

V. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Künstl. Versteinerung v. Pflanzengeweben (Clerici) 304. — Luciferase (Dubois) 1036.
Nachw. v. Nitrat in Pflanzen (Ellram) 99. — Histochemie verholzter Membranen (Ellram) 99. — In d. Pflanzenstoffen u. besonders den Futtermitteln enthaltene Pentosane (Tollens) 304.
Filixsäuregruppe (Boehm) 1036.
Zus. einiger ölhaltiger Samen (Hébert) 630.
Proteïde d. Malzes (Orborne u. Campbell) 305. — Verbreitung d. Glutamins in d. Pflanzen (Schultze) 495. — Getreidekleber (Fleurent) 631. — Vork. v. Cytisin in Papilionaceen (Plugge und Rauwerda) 1120.
Chlorophyll (Schunck u. Marchlewski) 305. — Zus. d. roten Farbstoffs v. Amanita muscaria (Griffiths) 306. — Chemie des Chlorophylls (Tschirch) 496.
Kakteen (Heffter) 1120.
Kupfer als Bestandteil unserer Vegetabilin (Vedrödi) 100. — Kupfergehalt v. Pflanzen u. Tieren (Lehmann) 670.
Wurzeln v. Rumex nepalensis Wall. (Hesse) 44. — Bestandteile der Samen v. Pharbitis Nil L. (Kromer) 631. — Unters. v. Maté (Alexander-Katz) 671.

Pflanzenphysiologie.

Vork. v. Nitraten in Keimpflanzen (Schulze) 45. — Phosphorhaltiger Bestandteil der Pflanzensamen (Schulze u. Winterstein) 45. — Latentes Leben d. Samen (Jodin) 306; (Gautier) 307. — Physiologie der Keimung (Grüss) 382. — Chem. Zus. d. ruhenden Keims von Triticum vulgare (Frankfurt) 1000.
Vegetation in durch d. Atmung verdorbener Luft (Mangin) 1120.
N-Assimilation der Baumwollenpflanzen (Coaks u. Dodson) 45. — Ernährung d. Algen (Molisch) 496. — Assimilation d. Lecithins durch die Pflanze (Stoklasa) 496. — Assimilation d. Stickstoffs (Jahn) 671. — Allgemeiner Gang d. Vegetation (Berthelot u. André) 741. 937.
Chem. Mechanismus d. Reduktion d. Nitrate u. d. Bildg. d. quaternären Stickstoffverbb. in d. Pflanzen (Bach) 497. — Entstehung des Zuckers in der Rübe (Strohmer) 847. — Zuckerarten d. Zuckerrohrs (Geerligs) 848. — Entstehung von Zucker u. Stärke in ruhenden Kartoffeln (Bersch) 1121.
Anpassungsfähigkeit d. Knöllchenbakterien an verschiedene Leguminosengattungen (Nobbe u. Hiltner) 671.
Funktion d. Kalis bei dem Assimilationsvorgange im Pflanzenorganismus (Mittelstaedt) 632. — Toxikologische Notizen über o- u. p-Verbb. (Bokorny) 673. — Giftwrkg. verschiedener chem. Substanzen bei Algen u. Infusorien (Bokorny) 673.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Chem. Veränderungen im Blute u. Harn (Strasser) 46. — Einflufs der Leber auf

antikoagulierende Wirkung des Peptons (Gley und Pachon) 101. — Darst. von Brom- und Jodhämol (Merck) 224*. — Darst. v. Kupferhämol (Merck) 279*. — Darst. v. Quecksilberhämol (Merck) 279*. — Vermehrte Sauerstoffabsorption d. Blutes u. d. therapeutische Anw. d. Sauerstoffs (Kafsner) 307. — Veränderung d. Blutfarbstoffes durch Schwefelkohlenstoff (Kromer) 383. — Blutalkaleszenz des Menschen (Strauss) 383. — Leukocytose u. Blutalkaleszenz (Caro) 384. — Einw. v. Ca-, Sr- u. Ba-Salzen auf d. Verhinderung d. Blutgerinnung (Horne) 498. — Gerinnung d. Blutes (Athanasin u. Carvallo) 673.

Bildg. des Cholalsäureesters (Lassar-Cohn) 384. — Cholesterin (Mauthner u. Suida) 395.

Zus. des menschlichen Fettes (Mitchell) 498. — Die Fette d. Fleisches (Bogdanow) 1121.

Nucleïns. und Thymins. (Kossel u. Neumann) 46. — Abspaltung von Kohlens. aus Phosphorfleischs. durch Hydrolyse (Krüger) 47.

Giftwrkg. peptonisierender Bakterien der Milch (Lübbert) 47. — Lachsmilch (Miescher) 101. — Die basischen Stoffe des Zellkerns (Kossel) 102. 385. — Berichtigung (Paal) 307. — Quantitative Eiweifsspaltung durch Salzs. (Cohn) 385. — Eine neue Gruppe v. Verbb. d. Eiweifskörper (Blum) 385. — Bildg. von Thymin aus Fischsperma (Kossel) 386. — Spaltungsprodd. d. Proteïnkörper (Hedin) 386.

Einw. v. Giften auf die Eiweifskörper des Muskelplasmas (Fürth) 386. — Vorhandensein eines Nucleoproteïds in Muskeln (Pekelharing) 742. — Spaltungsprodd. d. Carniferrins (Balke) 743. — Chemie d. Muskels (Winternitz) 897.

Rk. d. Harns u. seine Lösungsfähigkeit f. Harns. (Haupt) 48. — Säureausfuhr im menschlichen Harn (Haussmann) 387. — Eiweifskörper d. eitrigen Urins (Leidié) 743.

Sogenannter paralytischer Darmsaft (Mendel) 103.

Labgerinnung (Benjamin) 48. 388. — Ursache d. Gerinnens d. Milch bei Gewittern (Gerstmann) 388. — Verh. d. Paracaseïns zu dem Labenzyme (Hammarsten) 388. — Gefrorene Milch (Duclaux) 499. — Elektrolyse d. Milch (Philipp) 898.

Verh. d. Caseïns zu Pepsinsalzs. (Salkowski) 103. — Fermentative Prozesse in d. Organen (Biondi) 106.

Tierphysiologie.

Jodgehalt d. Schilddrüsen v. Menschen u. Tieren (Baumann) 49. — Cerebrospinalfl. (Cavazzani) 307. — Drüsensekret des Stinkdachses (Beckmann) 673.

Tierisches Leben ohne Bakterien im Verdauungskanal (Nutall u. Thierfelder) 50. — Tierische Ernährung (Pasqualis) 104. — Oxydativer Abbau d. Fettkörper im tierischen Organismus (Pohl) 388. — Bildg. des Harnstoffes durch Oxydation (Hofmeister) 389. — Bakterienfreie Tiere (Nutall und Thierfelder) 390. — Bedeutung d. verdauten Anteils der Rohfaser für d. tierische Ernährung (Holdefleiss) 499. — Unterste Grenze des Stickstoffgleichgewichts (Voit) 744. — Nahrungsbedarf v. Kindern (Camerer) 744.

Verbrennung in verdünnter Luft (Benidicenti) 308. — Gaswechsel der Tropenbewohner (Eykman) 682. — Beschaffenheit ausgeatmeter Luft und ihre Wrkg. auf tierisches Leben (Billings, Mitchell u. Bergey) 1038.

Veränderung d. Chylusfette im Blute (Cohnstein u. Michaelis) 848.

Thätigkeit d. Niere (Tammann) 501.

Resorption gelöster Eiweifsstoffe im Dünndarm (Friedländer) 105. — Ernährungsverss. mit Drüsenpepton (Ellinger) 105. — Ausnutzung d. Nährstoffe im Futter (Wicke u. Weiske) 390. — Neue eiweifsverdauende Enzyme (Hjort) 390. — Verdauung ohne Mikroben (Duclaux) 502. — Bauchspeicheldrüse (Jablonsky) 745. — Neue Bereitungsweise des Pepsins (Pekelharing) 745. — Arbeit der Verdauung u. Ausscheidung des Stickstoffs durch d. Harn (Riazantseff) 746. — Resorption d. Eisens (Gaule) 849. — Verdaulichkeit der Kokos- und Kuhbutter (Bourot u. Jean) 1001. — Ausnutzung d. sogen. „Kuttelflecke“ im Darmkanal (Solomin) 1001. — Gasgärungen im Magensafte (Bial) 1039. — Methode der Stoffwechseluntersss. (Kaufmann) 1122. — Zerfallprodd. des Eiweifses (Fränkel) 1122.

Umwandlung des Fettes in Kohlehydrate im Organismus nicht gefütterter Tiere (Chauveau) 104. — Verwertung d. Fette (Chauveau, Tissot u. de Varigny) 104. — Muskelarbeit (Chauveau) 104. 308. 502. 632. — Respiration bei d. Muskelkontraktion (Chauveau u. Laulanié) 105. — Umwandlung einiger Säuren d. oxalsauren Reihe im Organismus (Marfori) 106. — Einfl. der Schilddrüse auf den Stoffwechsel (Schöndorff) 106. — Eiweifsabbau im menschl. Organismus (Boedtker) 106. — Beziehungen d. Eiweifs- u. Paranucleïnsubstanzen der Nahrung zur Alloxurkörperausscheidung im Harn (Hess u. Schmoll) 107. — Eisenresorption und Ausscheidung im Darmkanal (Hochhaus u. Quincke) 107. — Ammoniakausschei-

dung (Rumpf) 308. — Erhaltung der Energie im Tierkörper (Zuntz) 390. — Glykogenverbrauch bei tetanischer Muskelreizung (Seegen) 391. — Muskelarbeit u. Eiweifszerfall (Munck) 391. — Stoffwechselvorgänge bei thyreoïdektomierten Tieren (Ducceschi) 392. — Ist Muskelglykogen die Kraftquelle für normale Körperarbeit? (Seegen) 395. — Muskelkraft u. Gaswechsel (Schnyder) 746. — Einfl. d. Schilddrüsenfütterung auf den Stoffwechsel Kropfkranker (Irsai, Vas u. Gara) 849. — Stoffwechsel beim Hungern (Daiber) 1039.

Zuckerbildende Funktion d. Leber (Mosse) 309. — Einflufs steigender Fettbeigaben auf d. Stickstoffumsatz und -ansatz im tierischen Organismus (Wicke u. Weiske) 746. — Physiolog. Wrk. einiger Santoninderivate (Lo Monaco) 50. 309. — Wrkgg. d. Tropins u. d. Tropeïne (Gottlieb) 107. — Biologische Wrkg. einiger Sauerstoffverbb. des Stickstoffs (Beccari und Rimini) 309. — Physiol. Wrkg. d. vier santonigen Säuren (Lo Monaco) 309. — Pharmakolog. Unterss. über d. Hydramide (Modica) 310. — Nährwert des Caseïns (Marcuse) 678. — Verteilung d. Broms im Tierkörper nach Eingabe v. Bromverbb. (Rosenthal) 747. — Physiologie d. Nebenniere (Mühlmann) 849. — Wrkg., Aufnahme u. Ausscheidung von Kupfer (Brandl) 850. — Bedeutung der Salze als Nahrungsmittel (Koeppe) 937. — Verh. einiger Salicylsäureester im Organismus (Bondzýnski) 1039. — Wirkungen d. Scopolins u. einiger Scopoleïne (Schiller) 1039. — Auftreten d. Glykosurie nach der Kohlenoxydvergiftung (Straub) 1040. — Einw. von Pilocarpin, Atropin u. Pepton auf Blut u. Lymphe (Spiro) 1040. — Quantitative Wrkg. v. Blaus., Arsen u. Phosphor auf d. isolierte Froschherz (Lewi) 1040. — Physiologie d. Fette (Coronedi) 1041. — Physiolog. Wrkg. d. Kupfers (Koldewey) 1041.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Best. d. diastatischen Wirkung von Malz (Sykes und Mitchell) 108. — Oxydase (Bertrand) 108. — Alkoholische Gärung (Biourge) 109. — Aufbewahrung d. Hefe in Saccharoselsg. (Holm) 250. — Abstammung der Saccharomyceten (Seiter) 250. — Natur d. Enzyme (Arthus) 437. Produktion der Streptococcusantitoxine mittels Elektrizität (Bonome und Viola) 543. — Immunisierung gg. Schlangengift (Fraser) 544. — Vibrio tonsilliaris (Stephens u. Smith) 544. — Lebensfähigkeit d. Diphtheriebacillus aufserhalb d. Organismus (Reyes) 544. — Diphtheriegift (Kossel) 545. — Alkohol. Gärung d. Wachholderbeeren (Kassner) 633. — Reinzüchtung von Hefe (Will) 633. — Ammoniakalische Gärung d. Harnsäure (Sestini) 634. — Gärung der Harnsäure (Gérard) 684. — Gleichzeitiges Vork. v. Lakkase u. Tyrosinase im Safte einiger Pilze (Bertrand) 899. — Einfl. d. Sauerstoffs auf gärende Hefe (Rapp) 899. — Sporen- u. Glykogenbildg. einiger Hefen auf Würzegelatine (Lindner) 938. — Veränderungen d. Eisubstanz (Rubner) 1122. — Oxydatives Ferment (Pohl) 1122. — Wrkg. d. stickstoffwasserstoffsauren Salze auf pflanzliche Mikroorganismen (Schattenfroh) 1123.

Widerstandsfähigkeit von Bakteriensporen (Miquel u. Lattraye) 109. — Entstehung von Schwefelwasserstoff und Indol im menschlichen Magen (Strauss) 109. — Vermeintliche Umbildung verschiedener Schimmelpilze in Saccharomyceten (Klöcker und Schiönning) 110. — Ein neuer, Salpeter zerstörender Bacillus (Schirokikh) 111. — Stand d. bakteriol. Forschung auf milchwirtschaftlichem Gebiete (Weigmann) 111. — Stand d. bakteriolog. Forschung auf dem Gebiete d. Käsereifungsprozesses (Weigmann) 112. — Schwefelkohlenstoffbildg. durch Schizophyllum lobatum (Went) 113. — Nitrifikation im Erdboden (Burri u. Stutzer) 113. — Differentialdiagnose d. Choleravibrionen (Pfeiffer u. Vagedes) 114. — Virulenz aërober u. anaërober Cholerakulturen (Wesbrook) 114. — Immunität gegen Cholera, Typhus und verwandte Krankeitsprozesse (Gruber) 115. — Immunität gg. Cholera (Fermi u. Salto) 115. — Antikörper bei Cholera und Typhus (Pfeiffer) 116. — Bakteriolog. Unters. v. W. auf Typhusbacillen (Pearmain und Moor) 117. 253. — Bereitung v. Tetanustoxinen (Mac Farland) 118. — Bereitung von Serumagaragar zur Erkennung d. Diphtherie (Kanthack u. Stephen) 118. — Fette d. Tuberkelbacillen (Schweinitz u. Dorset) 118. — Einfl. d. Säure bei d. Entwicklung der Nitrifikationsfermente (Ewell u. Wiley) 251. — Luftfilter von van Hest (Van Ketel) 252. — Verh. d. Bakterien d. Leguminosenknöllchen gg.

Ätzkalk (Tacke) 252. — Ein neuer Buttersäuregärungserreger (v. Klecki) 253. Chlor als Desinfektionsmittel (Clayton) 253. — Bei d. Bereitung d. Kunsthefe auftretende spontane Milchsäuregärung (Leichmann) 254. — Bakteriolog. Forschung auf d. Gebiete d. Käsereifungsprozesses (v. Freudenreich) 255. — Darst. des Diphtherietoxins (Nicolle) 438. — Desinfektionskraft d. Formalins (Strehl) 438. — Bakteriolog. Unters. alter Choleradejekte (Bey) 438. — Sublimat (Chavigny) 438. — Formaldehyd als Desinfektionsmittel (Schepilewsky) 439. — Bakteriolog. Luftunters. (Ficker) 440. — Verh. pathogener Bakterien in lebenden Pflanzengeweben (Kornauth) 440. — Vibrionen und Spirillen (Bonhoff) 684. — Bakterienflora d. Darmes (Lembke) 635. — Angebliche Umänderung v. Tyrothrix tenuis in ein Milchsäurebakterium (Wittlin) 635. — Die „Bacterium coli"-ähnlichen Mikrorganismen normaler menschlicher Faeces (Ehrenfest) 635. — Acidität zum Geschmack u. Geruch d. Butter (Conn) 636. — Verzweigte Diphtheriebacillen (Bernheim und Folger) 636. — Mikrobiologie d. Nitrifikationsprozesses (Winogradsky) 636. — Nitrifikation d. Ammoniaks (Godlewski) 637. — Nitrat zerstörende Bakterien (Stutzer u. Maul) 638. — Verh. d. Cholerabacillen im W. (Arens) 709. — Eigenschaften des Choleratoxins (Sluyts) 709. — Bakterien im Milchzucker (Leeds) 709. — Benutzung d. Kohlensäureapp. Neptun (Czaplewski) 710; (Blasius) 711. — Bakterien d. künstl. Mineralwässer (Dräer) 710. — Verbrennung ternärer Verbb. durch Mikroben (Péré) 711. — Ptomaine als Ursache d. Verbrennungstodes (Ajello u. Parascandolo) 711. — Oxydierbare Verbb. unter d. Einfl. d. Oxydationsfermentes d. Pilze (Bourquelot) 798. — Einfl. d. umgebenden Mittels auf die Aktivität des Oxydationsfermentes in d. Pilzen (Bourquelot) 798. — Unterss. über d. oxydierenden Fermente d. Pilze (Bourquelot) 799. — Einw. d. lösl. Oxydationsfermentes d. Pilze auf unl. Phenole (Bourquelot) 799. — Wachstum v. Bact. typhi abdominalis und Bact. coli commune (Klie) 800. — Denitrierende Bakterien (Vogel) 800. — Stickstofffreie Mikroorganismen und Enzyme (Fermi) 800. — Die Milchsäuregärung (Effront) 899. — Formaldehyde (Bird) 938. — Bakteriolog. Unters. des W. auf Colibakterien (v. Freudenreich) 939. — Einfl. der Induktionselektrizität auf Bakterien (Friedenthal) 939. — Schwefelkohlenstoffbildg. durch Schizophyllum lobatum (Went) 939. — Wachstum einiger pathogener Spaltpilze auf d. Nebennieren (Wróblewski) 940. — Einfl. d. Milchzuckers auf d. bakterielle Eiweifszers. (Seelig) 978. — Prodd. d. bakterischen Zers. d. Milch (Blumenthal) 979. — Luftabschlufs flüssiger Nährböden (Kasparek) 981. — Darst. eines festen wasserlöslichen Antiseptikums u. Desinfektionsmittels (Fritsche & Co.) 1070*. — Temperaturgrenzen d. Schimmelpilze in verschiedenen Nährlösungen (Thiele) 1123. — Bakteriologische Untersuchungen der Mineralquellen der Schweiz (Wittlin) 1124.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hygienische Unterss. im Buchdruckergewerbe (Pannwitz) 184. — Armeefilterfrage (Karlinski) 185. — Ungiftiges Bleiweifs (Kionka) 185. — Schädliche Wrkgg. d. SO_2 auf d. Vegetation (Brizi) 185. — Unterss. d. Luft in d. städtischen Schulen zu Görlitz (Katz) 502. — Elektrolytische Reinigung d. Abwassers v. zymotischen Giften (Hargreaves) 503. — Reinigung v. Sielwässern mit Kalk (Kohlmann) 503. — Einfl. des Wasserdampfgehaltes saurer Gase auf deren Vegetationsschädlichkeit (Winkler) 503. — Bakteriologische Reinheit eines Trinkw. (Seiler) 504. — Magnesiumsulfat als Konservierungsmittel (v. Asbóth) 505. — Bleiarsenat, ein neues Insektenmittel (Shutt) 545. — Wohnungen d. Arbeiterstandes in Christiania (Holst) 592. — Behandlung eisenhaltigen Grundw. (Dunbar) 592. — Die Apper'schen durchlöcherten Scheiben als Lüftungsmittel (Serafini) 592. — Enteisenungsmethode für Röhrenbrunnen (Lübbert) 594. — Reinigung von Abwässern (Schmidt) 614*. — Bassinbäder in Berlin (Baginsky) 674. — Klärung d. Abwässer durch Torf (Frank) 747. — Sphärometer mit variierbarer Belastung (Rubner) 748. — Bakteriologische Luftunters. (Van Ketel) 748. — Demonstration der Luftdurchgängigkeit von Kleidungsstoffen (Rubner) 748. — Komprimierbarkeit d. Kleidungsstoffe (Rubner) 749. — Demonstration der Komprimier-

barkeit d. menschlichen Bekleidungsstoffe (Rubner) 749. — Bilanz unserer Wärmeökonomie (Rubner) 749. — Physikalische Eigenschaften der Kreppstoffe (Rubner) 750. — Hygienische Bedeutung von Sammtstoffen (Rubner) 750. — Wäschedesinfektion (Beyer) 900. — Erweiterung der Stettiner Wasserversorgung (Ohlmüller) 900. — Dampffeuchtigkeitsmesser (Dreyer) 901. — Giftwirkg. d. schwefligen Säure (Kionka) 902. — Desinfektion durch Formaldehyddämpfe (Vaillard u. Lemoine) 903. — Unters. von Trinkwässern aus bleiernen Leitungsröhren (Antony u. Benelli) 903. — Destilliertes W. (Lüdtke) 940. — Abwasserreinigung (Grether) 1042.

Miso u. Natto (Loew) 186. — Schafmilch (Auerbach) 186. — Butter als Nahrungsfett (v. Vietinghoff) 186. — Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz 186. — Gewürze (Busse) 189. — Ausbeute des Getreides beim Mahlen (Balland) 192. — Unters. d. Handelssaccharine (Hefelmann) 192. — Nahrungswert von Brod aus Mehlen verschiedener Feinheit (Girard) 505. — Beurteilung von Weinessig (Tretzel) 505. — Nährwert der Mehle (Balland) 506. — Anzahl der Bakterien in Milch und Butter (Loveland und Watson) 506. — Kaffee u. Kaffeesurrogate (Trillich) 507. — Getreide und Mehlprodd. (Camilla) 545. — Zinnhaltige Konserven (Beckurts) 594. — Ersatz der Muttermilch (Hesse) 594. — Anw. tuberkulosen Fleisches zu Genufszwecken (Rumpel) 595. — Blei in einem canadischen Käse (Stoddart) 675. — Darmfäulnis nach Verfütterung von Fleisch tuberkulöser Rinder (Kutscher) 675. — Bestandteile d. Kolanüsse (Dieterich) 675. — Unters. d. Milch „vegetabile“ (Spaeth) 675. — Anw. von Dr. Lehmann's „vegetabiler Milch“ (Höck) 903. — Verfälschung des Zimmts mit Rohrzucker (Hefelmann) 941. — Methoden, die Kuhmilch d. Frauenmilch ähnlicher zu gestalten (Backhaus) 1001. — Prüfung d. Labpräparate u. Gerinnung d. Milch durch Käselab (Devarda) 1002. — Zus. einiger Kindernahrungsmittel (Blauberg) 1003. — Acidität der Milch (Devarda) 1003. — Kaffeeröstung mit Anw. von Zucker (Mayrhofer) 1043. — Sterilisierung u. Konservierung v. Nahrungsmitteln (Nägeli) 1070*.

Verfälschung v. Prefshefe (Kratschmer) 192. — Fälschungen in Deutschland (Fischer u. Beythien) 193. 546. — Fälschungen in Ägypten (Van Hamel Roos u. Harmens) 193. — Crostase 194. — Fälschungen in Frankreich (Lévêque) 194. (Pajot) 546. — Fälschungen in Holland (Lam) 194. — Alpenbutter 194. — Künstlich gefärbtes Brot (Violette) 194. — Kaffeefälschung (Oertl) 507. — Denaturierungsfragen (Erdmann) 507. — Gefälschtes Olivenöl 546. — Künstliches Leinöl 546. — Fälschungen in d. Schweiz (Schaffer) 547. — Kaliumchromat als Konservierungsmittel für Milch (Froideraux) 676. — Über Drawn oder erschöpften Kümmel (Dyer u. Gilbard) 676. — Neuere Verfälschungen v. Gewürzen (Späth) 904. — Nachw. künstl. Färbungen bei Rohkaffee 1045.

VIII. Medizinische Chemie.

Zuckergehalt pathologischer Fll. (Pascheles) 50. — Wirkung subkutaner Injektionen v. Albumose und Pepton (Heymann) 51. — Fleischvergiftung (Van Ermengem) 51. — Giftigkeit des Furfurols (Joffroy und Serveaux) 51. — Uricacidämie d. Nephritiker (v. Jaksch) 51. — Bleigicht (Lüthje) 52. — Wirkg. d. Thyrojodins (Roos) 52. — Toxin und Antitoxin der Cholera (Metschnikoff, Roux und Taurelli-Salimbeni) 119. — Vergiftung durch Gas (Herman) 119. — Bedeutung des Formalins (Walter) 119. — Desinfektion durch Formaldehyddämpfe (Roux und Trillat; Bosc) 120. — Pharmakodynamische Wrkg. chem. Verbb. (v. Nencki) 392. — Pellotin (Heffter) 393. — Xeroform (Heuss) 393. — Eucaïn (Vinci) 393. — Pellotin, ein neues Schlafmittel (Jolly) 393. — Jodhaltige Organismen u. deren arzneiliche Anw. (Harnack) 394. — Acetonurie (Hirschfeld) 394. — Einfl. d. Kochsalzquellen auf d. Stoffwechsel (Dapper) 395. — Beziehungen v. Albumosen zur passiven Immunisierung (Freund u. Grosz) 396. — Gehalt des Harns an Schwefel- u. Ätherschwefelss. bei Wurm-Blutarmut (Eckert) 396. — Rubigin (Lapicque) 547. — Strypticin (Gaertig) 547. — Bakterien d. normalen männlichen Urethra (Franz) 547. — Ausscheidung v. Fibrin u. fibrinartigen Gerinnseln (Klein) 548. — Vork. des Thyreojodins im menschlichen Körper (Schnitzler u. Ewald) 548. — Wrkg.

der an Aldehyd gebundenen schwefligen Säure im Weine (Marischler) 548. — Sterilisierung d. Jodoform (Sabbatani) 549. — Krankheitserreger bei Fleischvergiftungen (Kaensche) 941. — Guajacetin (Strauss) 941. — Immunitätsrk. d. Choleravibrionen (Pfeiffer u. Kolle) 941. — Käsevergiftungen (Holst) 942. — Fleischvergiftung (Silberschmidt) 942. — Heilende u. immunisierende Substanzen aus Tuberkelbacillenkulturen (Klebs) 943. — Bedeutung d. Alloxurkörper im Eiweifsstoffwechsel (Hillebrecht) 1124. — Verdauungsenzyme in Cystenflüssigkeiten (Zeehuisen) 1125. — Kokken-Heilserum (Sieber-Schumowa) 1125. — Ausscheidung d. Alloxurkörper im Harn (Futcher) 1125.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Sanoform (Courant und Gallinek) 121. — Unters. von Honig (Boerrigter) 121. — Thyrojodin, Thyreoantitoxin und „lösl. Thyrojodin" (Baumann) 121. — Eucaïn u. Cocaïn (Vulpius) 121. — Hydrargyrum bichloratum ammoniatum (Schieber) 121. — Öls. (Dieterich) 122. — Endesmin u. u. Aromadendrin (Maiden u. Smith) 122. — Neuere Chemie d. Harze (Dieterich) 123. — Glycerinphosphors. u. Glycerophosphate (Delage und Gaillard) 125. — Kresolpräparate (Schütz) 125. — Formaldehydgelatine (Van Vloten) 125. (Weyland) 550. — Glycerinphosphate (Mundorff) 125. — Wertbest. v. Secale cornutum (Mjöen) 126. — Cubeben (Peinemann) 126. — Creolin (Münstermann) 126. — Chinosol (Steenhuisen) 126. — Darst. einer Verb. aus Aloïn u. Formaldehyd (Merck) 279*. — Haltbarkeit d. Solutio arsenicalis Fowleri (Kollo) 396. (Heger) 397. — Coronillin (Prevost) 397. — Der wirksame Bestandteil v. Piscidia Erythrina (Swaters) 397. — Solutio arsenicalis Fowleri (Benyšek) 397. — Unterss. neuerer Arzneimittel (Aufrecht) 398. 550. 712. 982. — Neue Arzneimittel 398. 1127. — Ferrostyptin (Eichengrün) 398. — Oleum Olivarum (Dieterich) 399. — Öle u. ihre Emulgierbarkeit (Dieterich) 399. — Glyceride u. ihre Säuren (Dieterich) 400. — Extractum Filicis (Kraft) 400. — Kreosotum valerianicum (Grawitz) 550. — Unters. d. Folia Bucco (Bjalobrzeski) 551. — Kola (Carles) 552. — Darst. v. Eisenalbuminat (Altmann) 614*. — Darst. der dem Mutterkorn seine geschätzten Eigenschaften verleihenden Substanz (Boehringer u. Söhne) 614*. — Reinigung v. Saccharin (Jaffé u. Darmstädter) 615*. — Darst. v. Mono- u. Diphenetidincitronens. (v. Heyden Nachf.) 615*. — Darst. eines Wismutsalzes des Kondensationsprod. aus Gallussäure und Formaldehyd (Merck) 615*. — Darst. eines Kresol und freie Fettss. enthaltenden Desinfektionsmittels (Raschig) 616*. — Palmendrachenblut (Tschirch u. Dieterich; Dieterich) 713. — Einwrkg. von Eisenchlorid auf Quecksilber (Süss) 713. — Urea pura (Klar) 714. — Haltbarkeit d. „Solutio Fowleri" Glücksmann) 714. — Nutz- und Heilpflanzen Brasiliens (Peckolt) 714. — Ammoniak-Benzinseife (Fuchs u. Schiff) 714. — Jodoformin u. Jodoformal (Suchannek) 943. — Antibakterielle Eigenschaften d. Jodoformins u. Jodoformals (Reuter) 943. — Acidum agaricinicum (Körner) 944. — Liquor Ferri albuminati (Dietze) 944. — Chem. Natur d. Thiols (Altschul) 944. — Thiol (Wenghöffer) 944. — Liquor Kalii arsenicosi (Dietze) 944. — Aiodin (Schaerges) 945. — Haltbarkeit einiger Arzneimittel (Vulpius) 945. — Wirksamer Bestandteil d. Wurzel v. Anacyclus Pyrethrum DC. (Schneegans) 945. — Darst. von Campher in Pulverform (Schmidt) 952*. — Ferr. oxydat. saccharat solub. verum (Athenstaedt u. Redeker) 982. — Gehaltsbest. des Liquor Kalii arsenicosi (Klar) 982. — Darst. fester Silberverbb., deren wss. Lsgg. weder durch Eiweifs, noch durch Kochsalz gefällt werden (Liebrecht und Röhmann) 1070*. — Die spez. Gewichte v. Arzneimitteln u. deren Best. bei 100° (Evers) 1127. — Toxikologisch-chemische Arbeiten (Thoms) 1127. — Verb. des Caffeïns mit Quecksilberchlorid (Dennhardt) 1128. — Verb. des Antipyrins mit Quecksilberchlorid (Hirsch) 1128.

X. Agrikulturchemie.

Boden in Romsdals Amt in Norwegen (Helland) 195. — Kultivierung d. Heidebodens d. Dordogne (Bouilhac) 195. — Umwandlungen d. Stickstoffs im Boden (Pagnoul) 195. — Oxydation der organ. Substanzen im Boden (Dehérain u. Demoussy) 677. — Veränderungen, welche der Boden durch Sterilisieren erleidet (Richter) 677. — Löslichkeit d. Calciumcarbonats u. neutralen Calciumphosphats (Pollacci) 946. — Böden aus Kamerun, Senegambien und Deutsch-Ostafrika (Wohltmann u. Kratz) 1045.

Verluste, welche die Fäkalien unter dem Einfl. verschiedener Zusatzmittel erleiden (Pfeiffer u. Hansen) 196. — Waldstreu (Henry) 196. — Darst. eines Düngemittels für Pflanzen (Thompson) 279*. — Phosphatdünger (Shutt) 442. — Unters. der zu Düngungszwecken verwendeten magnesiahaltigen Kalksteine 442. — Einw. einiger Pflanzenss. auf unl. Phosphate bei Ggw. von Nitraten (Loges) 443. — Wert d. Lederabfälle (Lindsey) 443. — Wirksamkeit v. Thomasmehlen verschiedener Herkunft auf Hochmoorboden (Tacke und Immendorff) 444. — Landwirtschaftliche Verwertung d. städtischen Strafsenkehrichts (Paturel) 444. — Verh. einiger Phosphate bei d. Kompostierung (Pfeiffer u. Thurmann) 678. — Verunreinigungen des Kainits durch Chloride (Mayer) 679. — Verh. einiger Phosphate im Boden (Smorawski und Jacobson) 946.

Persische Cylamen (Hébert und Truffaut) 197. — Hopfendüngungsverss. (Wagner) 197. — Reblaus (Moritz) 198. — Vergleichender Düngungsvers. mit reinen Pflanzennährsalzen bei Kohlarten (Otto) 198. — Bordeauxwasser als Mittel gegen die Kartoffelkrankheit (Hendrick) 445. — Düngungsversuche bei Topfpflanzen (Müller-Thurgau) 947. — Maiskulturen, 6 Jahre lang auf demselben Boden (Jenkins) 947. — Thätigkeit pilzkranker Blätter (Müller-Thurgau) 948. — Einfl. des Stickstoffs auf die Wurzelbildung (Müller-Thurgau) 948. — Kultur der schweren Bodenarten (Hoppenstedt) 1045. — Kultur der Rieselwiesen in Oberitalien 1047. — Kompost- und Kunstdüngerwiese (v. Sengbusch) 1047.

Nährwert der Rofskastanien (Sanson und Gay) 198. — Chem. Natur d. Diastase (Osborne u. Campbell) 251. — Laub als Futter (Werenskiold) 445. — Sandgehalt d. Handelsfuttermittel (Schulze) 679. — Ensilage v. Lupinen (Stegmann) 679. — Zerstörung v. Fett durch Schimmelpilze (Ritthausen u. Baumann) 680. — Maiskeim-Kuchen (Van Pesch) 949. — Kapok-Kuchen (Van Pesch) 949.

Verdauungsverss. an Schafen (Phelps und Woods) 198. — Ursprung d. Milchfettes (Spampani u. Daddi) 446. — Gruyère-Käse (Dornic) 680. — Stoff- u. Energieumsatz volljähriger Ochsen bei Erhaltungsfutter (Kellner, Köhler, Barnstein, Zielstorff, Hartung und Lührig) 681. — Einfl. d. Arbeit d. Kühe auf die Milch (Dormic) 681. — Verdaulichkeit d. entgifteten Ricinusmehles (Kellner, Köhler, Zielstorff u. Barnstein) 682.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Acetate der Schwermetalle als schwere Schmelzen (Retgers) 255. — Anw. der Röntgen X-Strahlen auf d. Unterscheidung v. Bergkrystall, Diamant u. Strafs (Doelter) 255. — App. zur raschen Best. d. Dichte v. Mineralien (Grünberg) 256. — Ordnung d. Mineralien nach d. periodischen Systeme d. Elemente (Schulze) 310. — Beziehungen zwischen den geometrischen Konstanten eines Krystalls u. d. Molekulargewicht seiner Substanz (Linck) 358. — Verh. d. Mineralien zu den Röntgen'schen X-Strahlen (Doelter) 553. — Dilute Färbung der Mineralien (Weinschenk) 750.

Krystallographie.

Unter Hochdruck wirkende Apparate für analytische Zwecke (Gawalowski) 639. — Schichtenbau d. Krystalle (Pelikan) 751. — Best. d. Lichtbrechungsvermögens eines Minerales in d. Dünnschliffen (Viola) 949.

Spezielle Mineralogie.

Zeolithe (Friedel) 53. — Konst. des Analcims (Lepierre) 53. — Crocoit (Palache) 58. — Hyacinthe d. Gipse d. Röth bei Jena (Zschimmer) 54. — Geschichtliches vom Kupfer (Hering) 128. — Ätzfiguren einiger Minerale (Traube) 129. — Rutil, Cassiterit und Zirkon (Traube) 130. — Ursprung d. moosförmigen Goldes (Liversidge) 256. — Pollucit, Mangano-Columbit und Mikrolit (Foote) 256. — Cerit-Mineral aus dem Batum'schen Gebiet (Tschernik) 256. — Gehlenit- u. Wollastonitkrystalle (Heberdey) 257. — Künstliche Darst. von Malachit (de Schulten) 257. — Olivingruppe (Thaddéeff) 258. — Mineralogie Schwedens (Sjögren) 259. — Krystalle von Kentrolith u. Melanotekit (Nordenskjöld) 259. — Fluorgehalt des Apophyllits (Nordenskjöld) 259. — Neuer Diamant v. Katschkar (Jeremejeff) 261. — Konkretionen v. Pyrit- u. Markasitkrystallen (Jeremejeff) 261. — Willyamit u. Bournonit von d. Australian Broken Hils Consols Mine (Smith) 261. — Einw. v. Salpeters. auf Goldamalgam (Fedorow) 261. — Boleït und Nantokit v. Broken Hils (Liversidge) 261. — Epidot und Zoisit) 311. — Einfl. d. wechselseitigen Ersetzung v. Mangan u. Eisen auf die optischen Eigenschaften d. Lithiophilits u. Triphylin (Penfield u. Pratt) 311. — Künstl. Darst. v. Powellit (Michel) 312. — Dimorphismus des Kaliumfluoborats KBF_4 (Brugnatelli u. Montemartini) 312. — Glaukophan von Beaume (Colomba) 312. — Künstl. Darst. eines Na-Mg-Chlorocarbonats und eines Doppelcarbonats derselben Basen (de Schulten) 313. — Seltene Mineralien d. Gletschers von la Meije (Lacroix) 313. — Pseudomorphosen einiger Kupferoxyde u. Schwefelkupfererze (v. Jeremejeff) 359. — Melanit (Gentil) 359. — Samarskit, Pyrochlor, Tantalit u. Niobit (v. Chrustschoff) 360. — Krystallisierte Martinschlacke (Harpf) 507. — Neues Vork. v. kupferhaltigem Schwefelkies (Bänziger u. Lunge) 507. — Der amorphe Greenockit v. Laurium (Christomanos) 507. — Minerallagerstätten d. Grofs-Venedigerstockes (Weinschenk) 508. — Albite von russischen Fundorten (Glinka) 509. — Glaukonit (Zjemjatschensky) 510. — Wechselnde Zus. der Apatite (Carnot) 554. — Richterit von Breithaupt und Natronrichterit (Sjögren) 555. — Pearceït (Penfield) 555. 950. — Rathit (Baumhauer) 751. — Diamantsand in Brasilien (Moissan) 752. — Wardit (Davison) 752. — Zinnober von Schönbach bei Eger (Laube) 752. — Die neuen Grundstoffe des Cleveïtgases (Rydberg) 752. — Mineralien aus Neu-Süd-Wales (Liversidge) 753. — Danburit (Fantappiè) 754. — Calcistrontit (Laspeyres) 950. — Pollucit, Manganocolumbit und Mikrolith (Foote) 850. — Zus. amerikanischer Kaoline (Mabery u. Klooz) 1062. — Pseudomorphe Krystalle des Leuchtenbergits (Jeremejew) 1128. — Mineralogie d. Centralplateaus (Gonnard) 1129.

Geologische Chemie.

Gesteine.

Trachyte von Ischia (Washington) 54. — Auswürflinge in d. tephritischen Brockentuffen d. Umgebung v. Tetschen (Graber) 54. — Der Vesuv und sein letzter Ausbruch 1891—94. (Matteucci) 55. — Geologie u. Petrographie (Osann) 55. — Basaltgebiet von Klöch (Siegmund) 55. — Cancrinitsyenit und verwandte Gesteine aus Knolajärvi (Ramsay u. Nyholm) 130. — Diabase, Serpentine u. Gabbros aus d. oberen Val Susa (Piolti) 262. — Gabbros von der Westküste des Champlain-Sees (Kemp) 262. — Künstl. Darst. von Gesteinen (Schmutz) 262. — Grönländische Nephelinsyenite (Ussing) 263. — Vork. v. Ammoniakstickstoff im Urgestein (Erdmann) 360. — Die Nickelmine zu Lancaster Gap (Kemp) 555. — Gesteine der Insel San Pietro (Bertolio) 556. — Die oberpermischen eruptiven Ergufsgesteine (Leppla) 556. — Trappgänge der Gegend des Champlain-Sees (Kemp u. Marsters) 557. — Eruptive u. sedimentäre Gesteine vom Pigeon Point (Bayley) 557. — Geologie d. Ponzainsel (Schneider) 754. — Pahochoelava (de Lorenzo) 1129. — Bildung gewisser Fluoride, Silikate, Oxyde etc. im Pipernoidtuff d. Campagna (Johnston-Lavis) 1129. — Asphaltvorkommnis vom Castro di Volci (Viola) 1130. — Grüner Schiefer (Coste) 1130.

Organogene.

Entstehung d. Erdöles (Ochsenius) 57. — Steinölbildung (Ochsenius) 313. — Petroleum v. Salt Creek (Knight u. Slosson) 558. — Erdöl im Unter-Elsafs (Warweke) 558.

Wässer.

Säuerling von Pojana negri (Ludwig und v. Zeyneck) 57. — Therme v. Comano (Ludwig u. v. Zeyneck) 57. — Analyse d. Acqua acetosa v. Rom (Ponte Molle) (Feliciani) 130. — Vork. v. Jod im W. (Lecco) 314. — Neue Bitterquelle bei Scharatitz nächst Austerlitz (Gawalowski) 559. — Chem. Unters. des Eisensäuer-

lings der Falkenhayn-Quelle in Dorna-Watra (Ludwig u. Smita) 754. — Konstantinquelle in Gleichenberg (Ludwig) 950. — Unters. d. Säuerlings in Seifersdorf (Ludwig) 950. — Schwefelhaltige Heilquellen zu Hypate (Dambergis) 951. — Mineralwässer in Nordwest-Pennsylvanien (Robinson u. Mabery) 1063.

Meteorite.

Meteorit v. Madrid (Mirat) 263. — Meteoreisen (Vogel) 559. — Meteorit v. Madrid 10. Febr. 1896 (Gredilla y Gauna) 559. — Meteoritenstudien (Cohen) 561. — Meteorit von Hamblen County (Merril) 754.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Darst. v. ammoniakfreiem W. (Barnes) 199. — Genauigkeit der chem. Analyse (Dewey) 878. — Lötrohranalyse (Andrews) 1006.

Apparate.

Kohlensäureapp. (Kohn) 199. — Neue Gasbürette (de Koninck) 200. — Graduierung gasometrischer Apparate (de Konick) 314. — Zwei Absätze in Wasserleitungsröhren (Voelcker, J. A. u. E. W.) 446. — Resazurin als Indikator (Crismer) 562. — Best. des W. in d. Naphta-Fll. (Charitschkoff) 640. — Extraktionsapp. (Beeson) 716. — Filtriergestelle (Omeis) 755.

Reagenzien.

Ammoniummolybdatlsg. (Winton) 58. — Anw. d. Nitroso-β-naphtols in d. anorg. Analyse (Burgass) 922. — Grenzen der Empfindlichkeit verschiedener Rkk. auf Metalle (Neumann) 923. — Empfindliches Lackmuspapier (Ronde) 1130.

Spektralanalyse.

Zus. eines „weißen Sou“ (Hartley) 58. — Spektralanalyse einiger toxikologisch u. pharmakognostisch wichtiger Farbstoffe (Buss) 315. 511. 682. — Anwendung d. Röntgen-Strahlen bei der Analyse von Pflanzensubstanzen (Ranwez) 562.

Gasanalyse.

Gasanalytische Apparate (Bleier) 446. — Grenzwerte explosiver Gemenge v. Acetylen (Clowes) 1007. — App. zur Ausführung v. Gasanalysen (Cario) 1070*.

Bodenanalyse.

Unters. v. Ackererden (Komers) 1130.

Wasseranalyse.

Standard Prismen für Wasseranalyse (Leeds) 200. — Trockensubstanzbestimmung in Wässern (Eberhard) 316. — Angabe d. Mineralwasseranalysen in Form v. Ionen (Raspe) 562. — Ermittelung d. Gehaltes an festen Substanzen in Bittersalz-Glaubersalzquellen (Gawalowski) 595.

Elektrolyse.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse (Wagner) 58. (Heidenreich) 316. — Telephonanalyse (Köthner) 361. — Elektrolytische Silikatunterss. (Mayençon) 925.

Maſsanalyse.

Maſsanalyse mit Kaliumdicarbonat (Freyss) 511. — Titerstellung von Permanganat (v. Jüptner) 562. — Anw. v. normalem Natriumoxalat bei Maſsanalysen (Sorensen) 715. — Wertbest. u Titerstellung v. Chamäleonlsg. (Riegler) 755. — Anwendung des blauen Molybdänoxydes in der Maſsanalyse (Purgotti) 925. — Volumetrische Best. von Alkalicarbonaten (Küster) 1130. — Einstellen der volumetrischen Lsgg. d. Arzneibuches (Knobloch) 1131.

Mikroskopische Analyse.

Nachw. lokaler Zuckerausscheidung in d. Organen (Seelig) 200. 1064. — Eisenreaktion in tierischen Geweben (Quincke) 201. — Mikrochemische Notizen (Traube) 317.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Best. des Sauerstoff in den Wässern (Romijn) 59. — Best. des im W gelösten Sauerstoffes (Chlopin) 683. — Best. des O (Clowes) 1132.
Best. des S in Pyriten (Gladding) 59. — Best. des Schwefels in unorgan. Sulfiden (Jannasch und Lehnert) 201. — Best. d. Selens (Peirce) 201. 756. — Überführung v. Sulfaten in Chloride (Jannasch) 264.

— Best. des Schwefelgehaltes in Petroleum (Aufrecht) 361. — Optische Best. der Schwefels. (Aglot) 512. — Kaliumjodatstärkepapier zum Nachweis von schwefliger S. 512. — Best. des freien Anhydrids in rauchender Schwefelsäure (Oleum) (Dobriner und Schranz) 596. — Ausfällung von Bariumsulfat mittels Chlorbarium (Lunge) 596. — Best. der Schwefels. (Lane) 684. — Best. d. S. im Gufseisen und Stahl (Boucher) 684. — Best. von Sulfiden in Calciumcarbid (Pope) 684. — Best. des Schwefels in unorgan. Sulfiden (Jannasch u. Heidenreich) 715. — Schwefelbest. in verschiedenartigen animalischen Substanzen und in Haaren von Thieren verschiedenen Alters (Düring) 755. — Best. des Fe durch Fällung als Jodid (Gooch und Morgan) 926. — Best. von Schwefels. oder Barium (Edmunds) 1007. — Jodometrische Best. von seleniger u. Selens. (Norris u. Fay) 1007. — Best. d. S in Erzen (Stansbie) 1009. — Bestimm. des Schwefels im Eisen (Schulte) 1132. — Best. d. S in Erzen (de Koninck) 1132.

Bestimm. von Cl, Br und J in Gemengen (Bennet u. Placeway) 684.

Identitätsnachw. v. Brom u. Jod (Donner) 361. — Einw. v. Brom auf chlorwasserstoffsaure Salze (Blau) 926.

Neue Bestimmungsmethode der löslichen Jodverbb. auf titrimetrischem Wege (Riegler) 361. — Titerstellung der Thiosulfatlsg. mittels Jods. (Riegler) 362.

Nachw. sehr geringer Mengen von Fluor im Bier (Windisch) 60. — Fluorwasserstoffs. (Stahl) 60. — Nachw. sehr geringer Mengen v. Fluor im Biere (Brand) 512. — Best. d. Fluors im Wein (Sestini) 1008.

Kobaltcarbonat als Reagens auf freie Salzs. im Magensaft (Kwiatnowski) 61. — Salpeterstickstoffbest. nach G. Kühn (Förster) 202. — Schnelle Best. d. Salpeterstickstoffes in d. vegetabilischen Prodd. (Péchard) 202. — Der Kjeldahlprozefs (Riviere u. Bailhacke) 317. — Best. d. Ammoniakstickstoffes in Ammoniaksuperphosphaten 318. — Rk. der Cuproverbb. zur Charakterisierung d. Nitrite (Sabatier) 318. — Wirksamkeit d. organ. Stickstoffes in Düngemitteln (Johnson u. Jenkins) 447. — Neues Reagens zum Nachweis und zur Best. von Nitriten (Schuyten) 801. — Best. d. Nitrite in d. Wässern (Barbet und Jandrier) 851. — Nachw. v. Argon in d. Gase einer Quelle in Perchtolsdorf bei Wien (Bamberger) 927. — Nachw. d. Nitrite in Trinkwässern (Gawalowski) 1009. — Best. d. Salpeterstickstoffes in Ackererden (Kuntze) 1133.

Best. v. Phosphors. u. Arsens. mittels Titrierens (Christensen) 61. — Best. der citratlöslichen Phosphors. in Thomasmehlen (Passon) 62. — Best. d. Neutralität der Ammoniumcitratlsg. (Lord) 62. — Verh. der Thomasschlacke und anderer Phosphate gegen verschiedene Citratlsgg. (Zecchini) 63. — Citratlöslichkeit u. Bodenlöslichkeit der Phosphors. (Förster) 203. — Trennung der unlöslichen Phosphors. (Bryant) 204. — Best. d. W. in Superphosphaten (de Koningh) 205. — Unters. d. Thomasphosphatmehle auf Citratlöslichkeit 318. — Quantitative Ausfällung der durch Wagner'sche Citratlsg. aus Thomasmehl extrahierten Phosphors. mittels Molybdänlsg. (Schmoeger) 319. — Best. d. löslichen Phosphors. (Martinotti u. Ferrari) 362. — Best. d. P_2O_5 in den Phosphaten und Perphosphaten (Giacomelli) 362. — Molybdäns. als mikroskopisches Reagens (Heine) 404. — Citratlöslichkeit der Thomasschlacken (Dubbers) 596. — Best. der Phosphors. in org. Substanzen (Garola) 597. — Natürliche u. industrielle Phosphate (Lasne) 597. — Best. d. Phosphors. in Präzipitaten (Pfeiffer) 685. — Best. d. Phosphors. in Medicinalweinen (Glaser und Mühle) 802. — Jodometrische Best. d. Phosphors im Eisen (Fairbanks) 878. — Best. d. wasserlöslichen Phosphors. in Superphosphaten (Fallada) 1134.

Arsenbest. (Dinkler) 851. — Titrierung d. Liquor Kalii arsenicosi (Gutzeit) 928.

Best. v. Antimon in Erzen und Metallen (Clark) 205.

Volumetrische Best. d. CO_2 (Symons und Stephens) 206. — Rasche Best. d. CO_2 in der Luft (Henriet) 512. — Jodometr. Methode zur Best. d. CO_2 (Phelps) 563. 758. — Best. d. Kohlens. in beliebiger Tiefe wenig zugänglicher Behälter von Säuerlingen (Zaleski) 715. — Neues Barytrohr (Geelmuyden) 756. — Nachw. u. Best. d. CO_2 in Luft (Clowes) 1009.

Best. v. Cyanwasserstoffs. in Bittermandelöl (Kremers und Schreiner) 928.

App. zum Nachw. der Bors. (Doherty) 63. — Nachw. v. Borax in Butter (Planchon u. Vuaflart) 515. — Best. d. Borsäure (Bellocq) 563; (Schneider u. Gaab) 878. — Mafsanalytische Best. d. Bors. (Hönig u. Spitz) 802.

Aufschliefsung d. Silikate durch Borsäure (Jannasch u. Heidenreich) 264. — Verh. d. Mineralien d. Andalusitgruppe gegen Aufschliefsungsmittel (Jannasch) 265.

Prüfung v. H_2O_2 (Brown) 928.

Metalle.

Best. d. Kalis (Fabre) 206. 319. — Best. d. Alkalien in feuerfesten Mineralien 265.

Best. d. Kalis (Vogel u. Haefcke) 319. — — Kalibest. in einem Kainit 320. — Trennung u. Nachw. d. K v. Na (Kreider u. Breckenridge) 928.
Wertbest. der kaust. Soda (Dobriner und Schranz) 598. — Wertbest. v. Schwefelnatrium u. Natriumsulfhydrat (Dobriner und Schranz) 598.
Direkte Best. des $CaCO_3$ im Ackerboden (Sestini) 206. — Best. von Kalk und Schwefel (Hinds) 321; (Dibdin und Grimwood) 685.
Fällung v. Bariumsulfat (Foulk) 879.
Analyse v. Strontianverbb. (J.) 512.
Best. d. Magnesiumoxyds als Magnesiumpyrophosphat (Neubauer) 449.
Nachw. v. Alaun im Mehl u. Brot (Vanderplancken) 563. — Aluminiumanalyse (Haudy) 880. — Gehaltsbest. v. Alaun u. Zinksulfat (Vitali) 1134.
Unters. der Thornitrate des Handels und Trennung v. Thorerde u. Ceroxyd (Fresenius und Hintz) 756. — Analyse des Monazitsandes und Best. der Thorerde (Glaser) 803.
Analyse v. Chromerzen (Waller) 362. — Abscheidung der Phosphate aus d. Ammoniakniederschlag (Tarugi) 929. — Unters. von Chromgelb und Chromrot (Amsel) 1064.
Colorimetrische Best. kleiner Eisenmengen (Bornträger) 207. — Best. v. Eisenoxyd u. Thonerde in Phosphatgesteinen nach d. Ammoniumacetatmethode (Gladding) 686. — Best. v. Eisenoxyd u. Thonerde in Phosphatgesteinen (Gladding) 687. — Rk. d. $FeCl_3$ (Apéry) 804. — Magnetkiesbest. in Pyriterzen (Cone) 929. — Analysen mit H_2O_2 (Ross) 1010.
Volumetrische Best. d. Zinkes (Dementjew) 207. — Best. d. Zinks in organ. Salzen (v. Ritter) 363. — Zinkanalyse durch Elektrolyse (Jordis) 449. — Zinkanalyse betreffend (Wagner) 450. — Qualitative Analyse (Alvarez u. Jean) 513. — Titrimetrische Zinkbest. durch Ferrocyankalium (de Koninck u. Prost) 599. 851.
Trennungen des Mangans von Kupfer u. Zink (Jannasch) 207. — Fehlerquellen bei der Mn-Best. im Stahl (Auchy) 208. — Best. des Mn in Ggw. v. Phosphors. (Viard) 600. — Manganbest. in Eisenerzen auf trockenem Wege (Büttgenbach) 1134.
Neue Kobaltverb. (Durrant) 63. — Quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lsg. durch Wasserstoffsuperoxyd (Jannasch u. Lehnert) 209.
Elektrolytische Best. v. Ni, Fe u. Zn (Nicholson u. Avery) 450. — Best. des Ni in Stahl etc. (Brearley) 563.
Nachweis von Uran in Vergiftungsfällen (Meerten) 929.
Quantitative Best. des Bleies durch Elektrolyse (Classen) 63. — Elektrolytische Bleibest. (Neumann) 64. — Maſsanalytische Best. d. Bleies (Longi und Bonavia) 210; (Pope) 687. — Nachw. v. Blei im Trinkw. (Antony u. Benelli) 929. — Prioritätsreklamationen (de Koninck) 930. — Blei im Trinkw. (Bettink) 930.
Empfindliche Form d. Quecksilberjodidrk. (Jannasch) 210. — Trennung d. Quecksilbers von anderen Metallen (Jannasch u. Lehnert) 210. — Allgemeine Methode zur Best. d. Quecksilbers (Denigès) 514. — Trennung des Quecksilbers v. Arsen, Antimon u. Kupfer (Jannasch) 716.
Genauigkeit bei Silberproben (Dewey) 363.
Kupferprobe nach d. Jodidmethode (Low) 64. — Probieren v. Kupfer und Kupferstein (Bock) 211. — Best. d. Kupfers in d. Vegetabilien (Vedrödi) 515. — Nachw. von Kupfer in den Pflanzen (Paul und Cownley) 564.
Löslichkeit von Wismutsulfid in Natriumsulfid (Stillman) 687. — Trennung des Wismuts von den Metallen der Kupfer- und der Eisengruppe (Jannasch und Grosse) 758.
Best. d. Cd als Oxyd (Browning u. Jones) 930.
Analytisches Verh. der Wolframverbb. (Defacqz) 639.
Neue Rkk. von Vanadinsäure-, Molybdän- u. Rhodanverbb. (Ellram) 211. — Jodometrische Best. d. Molybdäns. (Gooch u. Fairbanks) 758.
Best. v. Zinn u. Kupfer in d. Zinnkrätze (Rürup) 212. — Zinn zur Konservierung (Borgman) 212.
Probieren goldhaltigen Erzes und Sandes durch Amalgamation und mit dem Lötrohre (Leonard) 65. — Trennung von Silber u. Gold (Richards) 363. — Scheidung von Gold und Silber durch Verflüchtigung (Borchers) 688.
Trennung des Palladiums v. Platin (Cohn u. Fleissner) 759.

Analyse organischer Verbindungen.

Störender Einfluſs der SO_2 in der Gasflamme auf die Best. einiger Verbb. (Mulder) 363.

Reagenzien.

Neues Reagens auf Alkaloide (Jaworowski) 321. — Hübl's Jodlsg. (Dieterich) 364.

Reaktionen.

Erklärung der Sandmeyer'schen Reaktion (Walter) 131. — Asparagin (Moulin) 132. Kremel's Benzoïnrk. (Charas) 564. —

Farbenrkk. mit einigen synthetischen Heilmitteln (Moerk) 600. — Neue Rk. auf Pikrins. (Swoboda) 717. — Farbenrkk. verschiedener Öle mit Molybdänschwefels. (Dieterich) 760. — Eine in Vergessenheit geratene Farbenrk. der Gallnss. u. des Tannins (Harnack) 804. — Farbenrkk. d. Brucins (Pichard) 1010.

Prüfung auf Reinheit.

Prüfung von Anthracen (Basset) 132. — Prüfung d. Rotweine auf fremde Farbstoffe (Belar) 364. — Prüfung d. Honigs (Beckmann) 401. — Prüfung von Olen (Gawalowski) 451. — Prüfung d. Leberthrans (Jorissen) 564. — Vorprüfung v. Butter und Fetten (Vogtherr) 688. — Prüfung des Bergamottöles auf Reinheit (Bornträger) 760. — Prüfung d. Copaivabalsams (Bosetti) 1011.

Nachweis.

Nachw. der Pentosen mittels der Phloroglucinsalzsäureabsatzmethode (Tollens) 65. — Nachw. v. Soda in d. Milch (Solomin) 66. — Chem. Nachw. v. Pferdefleisch (Courley und Coremons) 66. — Unterscheidung u. Trennung der wichtigsten Pflanzenss. (Lindet) 132. — Antipyrinrk. (Beuttner) 133. — Nachw. d. Digitalisglucoside (Kiliani) 133. — Nachw. d. Taumellolchs im Roggenmehl (Wagner) 213. — Trennung einiger organ. Verbb. (Reijnen) 213. 640. — Pferdefleisch und Pferdefett (Frühling) 322. — Nachw. v. Vanillin in Harzen (Dieterich) 364. — Aloë (Kremel) 365. — Identitätsrkk. für galenische Präparate (Dieterich) 366. — Nachw. u. Abscheidung d. Alkaloïdes aus Kopsia flavida (Van den Driessen Mareeuw) 451. — Nachw. von Calcium bitartaricum im Tartarus dep. (Enell) 515 — Nachw. v. Harzöl in fetten Ölen (Cornette) 564. — Nachw. von Mutterkorn im Mehl (Spaeth) 688. — Neues Reagens für Aloïn (Apéry) 805. — Nachw. einiger organ. Säuren in d. Pflanzen (Berg u. Gerber) 805. — Nachw. d. Eigelbes in Mehlfabrikation (Bein) 807; (Spaeth) 808. — Verfälschungen von Zimmt u. Macis (Spaeth) 807. — Zus. v. Formaldehyd zur Milch u. Nachw. desselben (Denigès) 808. — Nachweis des Äthylalkohols (Klar) 852. — Nachw. v. Formaldehyd (Lebbin) 930. — Nachw. d. Dulcins (Dennhardt) 1134.

Quantitative Bestimmungen.

Best. d. Kolanins (Jean) 67. — Best. des annähernden Alkoholgehaltes u. d. Grädigkeit d. Schankbiere (Gawalowski) 67. — Best. der Rohmaltose in Würzen (Braun) 67. — Deutung d. Resultate d. Milchanalyse (Seiler) 68. — Best. der Laktose in d. Milch (Wiley und Ewell) 68. — Zwei Fehlerquellen bei d. Zuckerrohranalyse (Shorey) 69. — Brauchbarkeit der Gerber'schen acidbutyrometrischen Methode zur Milchfettbest. (Wesenberg) 70. — Unters. u. Beurteilung v. Kaffee u. Kaffeesurrogaten (Spaeth) 70. — Milchfettbest. (Schrott-Fiechtl) 70. — Best. d. Stärke in Fleischwaren (Mayrhofer) 70. — Neue Methode d. Butterprüfung (Weiss) 71. — Trennung d. Galaktose und Arabinose (Subaschow) 134. — Best. v. Milchzucker (Van Ketel) 134. — Einfl. d. Temperatur auf die Polarisation d. Zuckers (Sachs) 134. — Best. d. Glucose (Causse) 135. — Cyankupferreagens zur Best. d. Glucose (Gerrard) 135. — Best. d. Glycerins im Wein u. Bier (Sostegni) 136. — Best. und Veränderung des Hopfengerbstoffes beim Würzekochen (Heron) 136. — Wollfettanalyse (Lifschütz) 136. — Das fette Öl des Secale cornutum (Mjöen) 136. — Best. d. Caffeïns im Thee (Petit u. Terrat) 213. — Best. v. Phenol (Frerichs) 214. — Best. von Formaldehyd (Smith) 266. — Hehner's Probe auf Formaldehyd (Leonard) 267. — Best. d. Köttstorfer'schen Verseifungszahl (Heiler) 322. — Analyse d. Wollfettes (Ulzer u. Seidel) 323. — Best. d. Milchfettes (Gazzarrini u. Sestini) 366. — Trennung d. in Bierwürze vorhandenen Proteïnstoffe (Schjerning) 367. — Best. d. Nikotins und des Ammoniaks im Tabak (Vedrödi) 367. — Best. d. Phenols in Seifen u. Desinfektionsmitteln (Fresenius u. Makin) 367. — Best. d. Milchzuckers bei d. Frauenmilch (Thibault) 368. — Best. d. Aldehyds in alkoholischen Fll. (Rieter) 368. — Best. d. Harns. (Drabtschik) 368. — Best. d. Rohfaser in Nahrungs- u. Genufsmitteln (Baumert) 452. — Best. von Senföl in Futterkuchen (Passon) 453. — Abmefsvorrichtungen zur Gerber'schen Acidobutyrometrie (Saggan) 453. — Hautpulver (Jenks) 453. — Gefrierpunktsbest. der Milch (Hamburger) 454. — Best. von Hydrastin (Hegland) 454. — Best. der festen Stoffe in d. Bouillon (de Koningh) 454. — Acidobutyrometrie (Grether) 516. — Unters. v. Butter u. Margarine 516. — Nachw. d. Caffeïns (Georges) 516. — Unters. v. reinen u. verfälschten Fetten durch Best. der kritischen Temperatur (Dieterich) 517. — Best. d. Klebers in d. Mehlen (Balland) 517. — Zus. und Analyse des käuflichen Cremor tartari (Allen) 549. 717. — Best. d. Hydrastins

u. Berberins (Beckurts) 565. — Best. d. Eiweifses im Harn (Borges) 565. — Best. der flüchtigen Fettss. (Karsch) 565. — Best. d. freien Weins. im Wein (Magnier de la Source) 565. — Best. der Kresole (Frerichs) 566. — Best. d. Äthylens in Gasgemischen (Fritzsche) 600. — Best. d. Zucker (Elion) 601. — Best. d. Chininsalze durch Nitroprussidnatrium (Kramers) 602. — Best. des Traubenzuckers u. d. Harns. auf gasvolumetrischem Wege (Riegler) 602. — Best. d. N u. Zuckers (Gorini) 641. — Best. von Dextrose in Zucker (de Koningh) 641. — Berechnung d. Proteïnstoffe in d. Pflanzensamen aus d. gefundenen Gehalte an Stickstoff (Ritthausen) 689. — Trennung des Trimethylamins von NH_3 (Fleck) 689. — Unters. d. Handelssaccharine (Langbein) 690. — Vorschriften für die chemische Unters. d. Weines 690. — Unters. von Mehl (Spaeth) 691. — Die kritische Temperatur d. Fll. u. eine neue Methode zur Best. d. Identität d. Fette, Öle etc. (v. Asbóth) 717. — Best. des Acetons (Geelmuyden) 761. — Quantitative Isolierung v. Alkaloiden (Kippenberger) 761. — Titrimetrische Wertbest. v. Alkaloidlsgg. (Kippenberger) 762. — Nachw. d. Milchs. u. ihre klinische Bedeutung (de Jong) 806. — Theobrominbest. in Kakaopräparaten (Eminger) 808. — Extraktbest. im Weine (Möslinger) 809. — Best. des Acetons im Harn (Argenson) 811. — Best. d. Glucose im Harn (Van Ketel) 811. — Best. d. Harns. im Guano (Stutzer u. Karlowa) 812. — Best. des Harnstoffes im Harn (Riegler) 812. — Best. des spez Gewichts in geronnener Milch (Kühn) 812. — Konserven von Milch behufs Unters. (Antusch) 813. — Eiweifsstoffe d. Milch u. Methoden ihrer Trennung (Schlossmann) 813. — Butterunters. (Aschman) 814. — Erstarrungspunkt d. Kuhmilch (Bordas und Génin) 814. — Chem. Unters. d. Käse (Stutzer) 814. — Beurteilung von Fetten nach quantitativen Methoden (Weiss) 814. — Wertbest. v. Verbandstoffen (Frerichs) 815. — Jodzahl d. Kakaobutter (Filsinger) 815. — Mafsanalytische Best. des Thiophens im Benzol (Denigès) 852. — Kritische Temperaturen v. Fettss. (Dieterich) 852. — Best. des Extraktes von Most und Süfsweinen, Fruchtsäften, Likören, Würze und Bier (Windisch) 853. — Verh. proteïnartiger Stoffe gegenüber Aldehyden (Beckmann) 930. — Best. d. Alkohols in Essenzen (Hefelmann) 932. — Unters. v. Honig (Beckmann) 932. — Best. d. Salicyls. (Freyer) 933. — Best. d. Caseïns in d. Milch (Denigès) 934. — Best. der unverseifbaren, bezw. schwer verseifbaren Bestandteile in Fetten und Ölen (Herbig) 935. — Gerbstoffbest. (Maschke) 935. — Verwertung der Jodzahl in d. Analyse d. Wollfettes (Herbig) 936. — Nachw. d. Zuckers in vergorenen Würzen (Prior) 1011. — Eiweifsbest. im Harn (Wassiljew) 1012. — Refraktometer- u. Jodzahl d. Fette (Hefelmann) 1012. — Best. d. Alkaloide in Cocablättern (Gunn) 1012. — Best. reduzierender Zucker (Defren) 1013. — Alloxurkörperbest. (Laquer) 1065. — Fettbest. der Milch (Kurzwig) 1137. — Unters. von Fetten u. Ölen (Dieterich) 1135. — Beurteilung der Medizinalsüfsweine (Bertschinger) 1135. — Best. v. Fetten, Seifen u. Fettss. in tierischen Organen (Dormeyer) 1135. — Harzuntersuchungsmethoden (Dieterich) 1137.

Gerichtliche Analyse.

Forensische Strychninunters. (Lewin) 138. — Verh. d. Papaverins u. Narkotins bei d. Stas-Otto'schen Verf. d. Ausmittelung d. Alkaloide (Otto) 138. — Ausmittelung d. Quecksilbers in Vergiftungsfällen (Vitali) 369. — Toxikologische Unterss. (Tarugi u. Tubini) 1136. — Mikroskopischer Nachw. gefärbter Wurst (Marpmann) 1136. — Identifizierung d. Filixs. (Bocchi) 1137. — Erkennung gefärbter Wurst (Spaeth) 1137.

Technische Analyse.

Analyse d. Milch (Dornic) 214. — Best. d. Beschwerungsmittel in Seide (Silbermann) 323. — Technische Methode zur Best. d. freien Fettss. in Fetten u. Ölen (Waltke) 323. — Analyse weifser Farben (Thompson) 369. — Analyse der in der Brauerei gebrauchten Glucosen (Denamur) 370. — Untersuchungsmethoden in d. Petroleumindustrie (Zaloziecki) 454. — Begutachtung von geröstetem Kaffee (Forster) 1066.

XIII. Technische Chemie.

Apparate.

Verhütung d. Kesselsteinbildung (Abel jr.) 1071*.

Bergbau.

Einw. v. CO und Kohlenstaub auf Explosionen (Orsman) 267. — Entw. brennbarer Gase in Metallgruben (Lodin) 324. — Imprägnieren v. Grubenhölzern (Martin) 1067.

Elektrochemie.

Elektrolytisches Verfahren zur Extraktion, Trennung u. Affinage d. Metalle (Tommasi) 518. — Elektrolyse von Chloriden (Lange) 763. — Elektrolytische Gewinnung poröser Metalle (Höpfner) 912*.

Metalloide.

Darst. v. Ammoniak u. Sulfiden (Goerlich u. Wichmann) 616*.
Darst. v. Chlor (Raschen u. Brock) 375*. — Fabrikation v. Chlor u. Salzs. (Caro) 519.
Darst. v. Nitriten (Jacobsen) 279*.
Die relativen Verwandtschaften bei gewissen Salzen von Ammonium u. Wolle (Smith) 138. — Darst. von Ammoniak (Raschen u. Brock) 375*. — Fabrikation v. Cyaniden (Swan u. Kendall) 375*. 816*. — Darst. v. Bor (Warren) 603.

Alkaline, Salz.

Gewinnung v. Ammoniak u. Alkalicarbonat aus Abfalllaugen (Offene Handelsges. Pataky) 279*. — Darst. v. Chlor u. Alkalien (Main und Donald) 456. — Die deutsche Kaliindustrie (Kubierschki) 603. — Darst. von Chlor aus Luft u. Salzs. (Quincke) 1071*. — Abscheidung des Natronhydrats aus einer Lsg. von Kali- u. Natronhydrat als Kaliumnatriumcarbonat (Graff) 1071*.
Ein bei der technischen Darst. von phosphorsaurem Natron sich bildendes Phosphat (Cohen) 904. — Gewinnung v. Alkalisilikat (Reich) 952*. — Darst. von Silikaten (Peniakoff) 982*.
Elektrolytische Darst. v. Bleiweifs (Williams) 370.
Emaille (Emmerling) 268.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Die hydraulischen Cemente (Oddo) 139; (Rebuffat) 904. — Wirkg. v. W. auf Cement (Stutzer) 268.

Metallurgie.

Allgemeines.

Darst. v. Lsgg. der Chloride von Schwermetallen aus gerösteten Erzen mittels schwefliger S. (Hoepfner) 616*.

Eisen.

Korrosion von Eisen durch Teer (Carulla) 268.
Einflufs des Zusatzes von titanhaltigen zu phosphorhaltigen Erzen beim Hochofenprozefs (Rossi) 1139.
Schmelzen von Stahl u. Eisen in Tiegeln mittels Elektrizität (Thwaite) 215. — Blasenstahl (Hogg) 269. — Cementstahl (Kern) 370. — Entfernung v. Schwefel aus Eisen u. Stahl (Dyer) 456*. — Phosphor- u. Schwefelgehalt im Tiegelgufsstahl (Kern) 763.

Edle Metalle.

Elektrolytische Entsilberung des Bleies (Tommasi) 519.
Der Cassel-Hinman- und der Bromprozefs (Mac Ilhiney) 139. — Chlorierung von Golderzen (Hawkins) 269. — Cyanidprozefs (Goyder) 524. — Goldextraktion mit Cyankalium (Loevy) 325. — Extraktion v. Edelmetallen (Mactear) 375*. — Schwefelsäureprozefs (Dewey) 519. — Lösungsfähigkeit des Goldes in Cyankaliumlaugen (Bock) 520. — Chemie d. Cyanidverfahrens (Bodländer) 905.

Verarbeitung der Metalle.

Verkupferung v. Al (Margot) 139. (Neesen) 140.

Zuckerfabrikation.

Darst. v. Melasseschnitzeln nach J. Natanson (Stift) 215. — Reinigungseffekt der Abwässerreinigungsanlage, System A. Proskowetz, in der Zuckerfabrik Sokolnitz (Strohmer und Stift) 217. — Herstellung v. Prefshefe aus Melasse (Sexauer) 270. — Absonderliches Vorkommnis bei d. Schwefelung (Goossens) 325. — Wirkung der Essigs. auf Zuckerlsgg. (Yhonneux) 326. — Bleischeidung d. Melasse nach Kassner (W.) 520; (Kassner) 763. — Darst. von Zucker aus Stärkelsgg. (Export- u. Lagerhaus-Gesellsch.) 616*. — Anw. d. Elektrizität zur Reinigung der Zuckerfabriksprodd. (Battut) 905. — Rei-

nigung v. Melasse (Kastengren) 1067. — Abscheidung des Ammoniaks aus den Dämpfen der Säfte bei der Verdampfstation (Hudec) 1067. — Alkalität der Zuckersäfte (Casteels) 1067. — Kieselguhr als Filtermaterial (Herzfeld) 1068. —Entzuckerung zuckerhaltiger Fll. (Kassner) 1140.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Säuerung des Hefegutes der Brennereien (Lafar) 140. — Rationelle Denaturation des Alkohols (Jacquemin) 603.

Bier.

Sammlung und Anw. von Kohlensäure in Brauereien (Kerr-Thomas) 140.— Unterss. auf dem Gebiete der Bierbrauerei (Lintner) 141. — Fluorammonium in der Brauerei (Windisch) 141. — Reinzuchthefen (Seyffert) 218. — Beseitigung der Salpeters. im Brauwasser (Evans) 218. — Haltbarmachen ober- und untergäriger Biere (Reinke) 219. — Beziehungen des osmotischen Druckes zu dem Leben der Hefe (Prior) 271. — Fruchtätherbildung durch Hefen in Grünmalz u. in Würzen (Lindner) 273. — Gärverss. im kleinen (Hantke) 273. — Empirie und Wissenschaft im Brauwesen (Lintner jr.) 326. 370. — Prefshefe d. Handels (Wender) 641. — Best. d. diastatischen Vermögens d. Malzes (Ling) 642. — Konservierung u. Zus. des Hopfens (Behrens) 764. — Maltonweine (Möslinger) 906. — Leicht und schwer vergärbare Kohlehydrate (Prior) 907.

Wein.

Abkühlung von Most in heifsen Weinländern (Fonseca) 141. — Neuere Erfahrungen über die Anw. der Kohlens. in d. Kellerwirtschaft (Kulisch) 273. — Fabrikation des Gerstenweines (Kayser) 327. — Abhängigkeit der Glycerinbildg. v. d. Gärungsbedingungen (Kulisch) 604. — Gipsgehalt d. Weines durch Behandlung mit Bordeauxwasser (Teyxeira) 642. — Weinstatistik für 1894 (Moritz) 908. — Fabrikation von Weins. (Hölbling) 1068. — Einfl. d. Säuregehaltes d. Moste auf die Gärung (Fonseca) 1068.

Essig.

Reinigung von Acetaten (Scott u. Henderson) 365*.

Fette und Wachs.

Glycerin (Lefèvre) 142. — Zus. des Wollfettes (Darmstaedter u. Lifschütz) 219. — Alapurin (Beckurts) 520. — Dest. v. Glycerin (Van Ruymbeke und Jobbins) 645*. — Siccative (Weger) 766. — Leinkuchenfett (Van Ketel u. Antusch) 909. — Entfernen von Mineralölflecken aus Geweben (Wallach u. Schweitzer) 1071*.

Verseifbarkeit u. Verseifungszahl flüssiger Fette (Holde) 142. — Kalte Verseifung (Henriques) 604.

Verdampfungsprobe für Mineralschmieröle (Archbutt) 274.

Färberei.

Beizmittel.

Funktion des Eiweifses beim Fixieren der Farben auf Baumwolle (Flintoff) 142. — Titanoxyd als Beizmittel (Barnes) 371.

Bleichen.

Darst. v. Bleichflüssigkeit (Weifs) 616*. — Erzeugung echter Färbungen auf der Faser durch Oxydation organ. Farbstoffe mit primären Amidogruppen (Reisz) 1071*.

Färben.

Katechin (Hummel und Brown) 371. — Färben v. Wolle mit Sulfoss. von Oxyanthrachinonfarbstoffen (Farbwerke) 646*. — Darst. walk-, alkali-, kalk- u. lichtechter Farbstoffe auf der Wollfaser (Farbwerke) 646*. — Erzeugung von blauen gemischten Disazofarbstoffen auf d. Faser aus Dianisidin, β-Naphtol, Dioxynaphtalinen, Naphtolcarbonss., Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfoss. (Farbwerke) 646*.

Teerfarbstoffe.

Darst. von wasserlösl. Safraninfarbstoffen (Cassella & Co.) 72*. — Cachou v. Lava (Richardson u. Aykroyd) 274. — Darst. eines primären Disazofarbstoffes aus p-Phenylendiamin u. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_3-disulfosäure (Akt.-Ges. f. Anilinfabrik.) 280*. — Darst. substantiver Disazofarbstoffe aus β_1-β_2-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfos. (Akt.-Ges. für Anilinfabrik.) 280*. — Darst. direkt färbender Polyazofarbstoffe aus primären Disazofarbstoffen (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikat.) 280*. 646*. 647*. — Darst. rotvioletter Azofarbstoffe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 280*. 952*. — Erzeugung von primären Disazofarbstoffen mit Hilfe d.

Amidonaphtole (Cassella & Co.) 328*. — Darst. von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfos. (Cassella & Co.) 328*. — Darst. direkt ziehender Azofarbstoffe mittels α_1-β_2-Dioxynaphtalin-β_4-sulfosäure (Farbenfabriken) 376*. — Darst. von Disazofarbstoffen aus monoalkylierter α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure (Cassella & Co.) 376*. — Darst. eines grünen beizenfärbenden Oxazinfarbstoffes (Durand Huguenin & Co.) 376*. — Darst. v. Sulfoss. der am Azinstickstoff alkylierten Eurhodine (Farbenfabriken) 376*. — Darst. beizenfärbender diazotierbarer Monoazofarbstoffe (Farbenfabriken) 406*. — Darst. v. basischen Azinfarbstoffen u. deren Sulfosäuren aus substituierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen (Farbenfabriken) 406*. — Darst. von Azinfarbstoffen aus substituierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen (Farbenfabriken) 406*. — Darst. v. direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen aus Damidosulfoss. d. Benzolreihe) 406*. — Darst. von basischen Farbstoffen und deren Sulfoss. aus substituierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen (Farbenfabriken) 406*. — Darst. blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe (Farbenfabriken) 407*. 984*. — Darst. eines Baumwolle direkt färbenden, sekundären Diazofarbstoffes (Farbenfabriken) 407*. — Darst. v. Chinizarin aus β-Oxyanthrachinon durch Einwirkung v. Schwefels. bei Ggw. von salpetriger S. u. Borsäure (Farbenfabriken) 407*. — Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone (Farbenfabriken) 407*. — Darst. violettblauer basischer Farbstoffe (Farbwerk Mühlheim) 408*. — Darst. scharlachroter Farbstoffe der Safraninreihe (Farbwerk Mühlheim) 408*. — Erzeugung von Echt-Türkischrot und Echt-Türkischrosa auf vegetabilischen Gespinnsten (Hoelken & Co.) 408*. — Darst. von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen aus Diamidophenylazimidobenzol (Farbwerke) 408*. — Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus substituierten Fluoresceïnen (Farbwerke) 408*. — Darst. von Farbstoffen aus Flavo- u. Anthrapurpurinsulfos. (Farbwerke) 408*. — Darst. von Primulin (Brooke, Simpson u. Spiller u. Simpson) 456*. — Darst. von Trisazofarbstoffen (Kalle & Co.) 566*. — Darst. v. korinth- und bordeauxroten Trisazofarbstoffen (Oehler) 567*. — Darst. v. Farbstoffen aus Salicylmetaphosphorsäure und Phenolen (Schultze) 567*. — Darstellung eines wetterfesten Überzuges für Gemälde und dergleichen (Pilz) 567*. — Fortschritte in d. Farbstoffindustrie 1895 (Ehrmann) 605. — Neue Farbstoffe (Reverdin) 642. — Darst. von Rosindulinen aus o-Amidodiphenylaminsulfosäure und α-Naphtylamin (Aktienges. f. Anilinfab.) 646*. — Darst. v. Rosindulinen (Aktienges. f. Anilinfab.) 646*. — Darst. beizenfärbender Rhodaminfarbstoffe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 647*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Gruppe d. m-Amidophenolphtaleïns (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 647*. — Darst. von Alizarincyaninen aus Anthrachinonderivv. mittels Überchlors. (Farbenfabriken) 648*. — Darst. v. Disazofarbstoffen unter Anw. v. γ-Amidonaphtolsulfos. (Cassella & Co.) 648*. — Einführung v. Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivv. (Farbenfabriken) 648*. — Darst. v. strontiumhaltigen Azofarbstofflacken (Deneys) 648*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen mittels m-Phenylen-, bezw. Toluylenoxamins. (Farbwerk Friedrichsfeld) 648*. 694*. — Darstellung blauer basischer Oxazinfarbstoffe (Farbwerk Mühlheim) 694*. 695*. 984*. — Darst. eines gelben Farbstoffes aus Toluylendiaminsulfos. (Oehler etc.) 695*. — Darst. eines basischen Farbstoffes der Pyrongruppe (Farbwerk Mühlheim) 695*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen (Farbwerke) 695*. 984*. — Darst. v. roter Eisenoxydfarbe (Mac Culloch) 695*. — Darst. violetter bis blauer basischer Farbstoffe aus alkylierten Safraninen und aromat. Diaminen (Farbwerke) 695*. — Darst. einer Sulfos. d. Malachitgrünreihe (Geigy & Co.) 695*. — Erfahrungen aus d. Farbenfabrikation (Paul) 909. — Darst. von Azofarbstoffen (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 952*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus Trioxynaphtalinsulfos. (Farbenfabriken) 983*. — Darst. eines blaugrünen beizenfärbenden Farbstoffes der Gallocyaningruppe (Durand, Huguenin & Co.) 983*. — Darst. v. wasserlöslichen blauen beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 983*. — Darst. beizenziehender Azinfarbstoffe (Farbenfabriken) 983*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen, welche α_1-β_3- oder α_1-β_4-Naphtylaminsulfos. enthalten (Cassella & Co.) 983*. — Darst. v. Ammoniumazofarbstoffen (Farbwerke) 984*. — Darst. roter basischer Azinfarbstoffe (Farbwerke) 984*. — Darst. v. Oxyanthrachinonen u. v. Sulfoss. derselben (Kalle & Co.) 1015*. — Darst. v. substantiven Baumwollazofarbstoffen, welche als Komponente ein sekundäres Amin d. Fettreihe enthalten (Farbwerke) 1015*. — Darst. eines Azofarbstoffes aus β-Naphtylamindisulfos. u. Salicyls. (Levinstein & Co.) 1015*. — Darst. v. echten Wollfarbstoffen (Kalle & Co.) 1015*. — Darst. v. Azofarbstoffen

d. Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 1072*. — Darst. violetter bis blauer Säurefarbstoffe d. Triphenylmethanreihe (Aktienges. für Anilinfabrikation) 1072*. — Darst. eines blauvioletten Farbstoffes aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 1072*. — Einfl. d. Stellung der Sulfongruppe auf d. Nüance u. Haltbarkeit d. Triphenylmethanderivate (Sandmeyer) 1142. — Darst. grüner beizenfärbender oxazinfarbstoffe (Durand, Huguenin & Co.) 1143*. — Darst. von am Azinstickstoff alkylierten Eurhodinen (Farbenfabriken) 1143*. — Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 1143*. — Darst. von roten bis violetten Azinfarbstoffen (Farbenfabriken) 1143*. — Darst. v. Sulfosäuren v. Alkylderivv. des Metaamidophenolphtaleïns (Farbwerke) 1144*. — Darst. von zum Drucken geeigneten Verbb. aus Schwefelfarbstoffen u. Alkalisulfiten (Soc. Anonyme des Mat. Col. etc. und Vidal) 1144*. — Darst. von Trisazofarbstoffen mittels d. α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfos. S (Farbwerke) 1144*. — Darst. alkaliechter, blauvioletter Triphenylmethanfarbstoffe aus d. Monosulfosäure d. Tetramethyldiamidodiphenylmethans (Geigy & Co.) 1144*. — Darst. eines gelben Farbstoffs aus d. Einwirkungsprodd. v. Schwefels. auf Mineralöle (Frasch) 1144*.

Anstrichfarben und Lacke.

Behandlung v. Weichharz zum Zwecke d. Darst. v. Grundier-, Anstrich- und Malfarben (v. Brenner) 567*. — Darst. eines Anstrichs f. Metallgegenstände (Hohenberg) 696*. — Wasserglas-Anstrich (Schweig) 696*. — Darst. eines kalt anwendbaren, talg- und zinkoxydhaltigen Anstrichs (Mac Lintock) 1144*. — Talg- und zinkoxydhaltige Anstrichfarbe (Mac Lintock) 1144*.

Photographie.

Brenzkatechin zur Entw. d. Aristopapiers (Liesegang) 219. — Farbige Photographien (Wall) 372. — Leuchtende Entwickler (Helheim) 372. — Darst. farbiger Photographien (Edwards) 375*; (Kuny) 567*. — Einwirkung des Zinks auf die photographische Platte (Colson) 606.

Harze und ätherische Öle.

Harzsaure Metalloxyde (Amsel) 607.

Faserstoffe.

Darst. von Cellulosetetracetat (Cross und Bevan) 567*.

Verholzung von pflanzlichen Faserstoffen (Herzog) 326.

Künstl. Seide (Cross und Bevan) 275. — Absorption verd. Säuren durch Seide (Walker u. Appleyard) 768.

Wasserdichtmachen v. Faserstoffen (Amos & Co.) 1072*. — Darst. v wasserdichten Geweben (Boeddinghaus & Co.) 1072*. — Wasserdichtmachen v. Geweben, Fasern u. Papier (Chemische Fabrik auf Aktien) 1072*.

Schwefelausscheidungen bei Sulfitkochungen (Harpf) 276. — Schwefeldioxyd, Darst. u. Verbrauch desselben in Sulfitstofffabriken (Harpf) 373. 607. 608. — Darst. v. Klebstoffen aus Hornsubstanzen mittels Sulfitzellstoffablaugen (Mitscherlich) 568*. — Rotwerden von Sulfitstoff (Harpf) 608. — Abfallholz d. Sulfitstofffabrikationen (Harpf) 608. — Erklärung (Lunge) 608. — Darst. v. wasser- und fettdichtem Papier (Chem. Fabrik auf Aktien) 696*. — Darst. abwaschbarer Tapeten (Hochstätter) 696*.

Brennmaterialien.

Zus. des in Erdöllampen sich bildenden Gasgemisches (Kast u. Rose) 142. 220. — Gesetzliche Normierung d. Testpunktes v. Petroleum (Aisinman) 143. — Einw. v. Aluminiumchlorid auf Teer- u. Erdöldestillate und Theorie d. Erdölbildung (Heusler) 144. 276. — Einheitliche Untersuchungsmethode zur Wertbest. d. Erdölprodd. (Kissling) 220. — Entgegnung zur vorstehenden Arbeit (Singer) 221. — Einfl. v. Sonnenlicht u. Luft auf Erdölprodd. (Osrejko) 608. — Petroleumfrage (Dennstedt) 609. — Entflammungspunkt v. Petroleum (Bremer) 768; (de Bruyn) 909; (Kissling) 909.

Verarbeitung v. stickstoffhaltigen Substanzen auf Ammoniak und Koks (Pieper) 696*. — Einfl. d. Druckes d. Leuchtgases auf Leuchtkraft (Love) 277. — Wiederbelebung v. Reinigungsmasse (Leybold) 610. — Beleuchtung mit Acetylen (Trouvé) 278. — Spiritusglühlicht (Fischer) 611.

Best. d. Verbrennungswärme d. Heizmaterialien (Hempel) 373. — Glühlicht durch carburierte Luft (Hancock und Craig) 456*.

Leder und Gerberei.

Chem. Natur d. „Ascher“ (v. Schroeder u. Schmitz-Dumont) 278. — Schwellen von Häuten mittels Glycerin-, Äthyl- und

Methylschwefels. (Schmeltzer und Aschman) 568*. — Darst. einer Beize für zu gerbende Hautblöfsen (Chem.-techn. u. hygien. Institut) 568*. — Schnellgerbverf. (Kornacher und Diesel & Weise) 568*. — v. Schroeder's Verss. über den Enthaarungsprozefs durch „Schwitzen" u. durch „Äschern" (Haenlein) 611.

Verschiedenes.

Beurteilung des Leimes (Stelling) 327. — Darst. v. lösl. Leim (Mills) 456*.

XIV. Litteratur.

Biographisches Handwörterbuch (Poggendorff) [404]. [718]. — Grundzüge der Elektrochemie (Lüpke) [404]. — Sekundärelemente (Schoop) [405]. — Elektrolyse und Elektrosynthese organ. Verbb. (Löb) [611]. — Handbuch d. Sodaindustrie (Lunge) [611]. — Die dynamoelektrischen Maschinen (Thompson) [612]. — Elektrolyse als Hilfsmittel in d. analytischen Chemie (Neumann) [612]. — Jahrbuch d. Chemie (Meyer) [612]. — Die Ziele d. physikalischen Chemie (Nernst) [643]. — Vegetabilische Fette und Öle (Andés) [643]. — Cyanverbb. (Feuerbach) [643]. — Parallelogramm d. Kräfte als Grundlage d. periodischen Systems in d. Chemie (Sperber) [644]. — Lehrbuch d. Chemie für Studierende u. zum Selbstunterricht (Bodländer) [644]. — Die Verwertung d. städtischen Abfallstoffe (Vogel) [645]. — Handbuch der Elektrochemie (Ahrens) [691]. — Wasserversorgung, Wasserunters. u. Wasserbeurteilung (Oesten u. Sendtner) [692]. — Physikalische Eigenschaften von $C_pH_gO_r$ (Groshans) [693]. — Geschichte d. Explosivstoffe (v. Romocki) [693]. — Geschichte der Naturwissenschaften (Dannemann) [694]. — Anleitung zur qualitativen Analyse (Schmidt) [718]. — Chem. Unters. von Rohstoffen (Kalmann) [718]. — Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode (Classen) [719]. — Handbuch d. qualitativen chemischen Analyse anorgan. und organ. Verbb. (Classen) [719]. — Lehrbuch d. anorgan. Chemie (Roscoe u. Classen) [910]. — Medizinische Spezialitäten (Capann-Karlowa) [910]. — Handbuch der chemischsn Technologie (Dammer) [910]. — Die Terpene (Scholz) [911]. — Einführung einheitlicher Analysenmethoden (v. Jüptner) [911]. — Abwässer d. Fabriken (Benedict) [951]. — Metallcarbide u. ihre Anw. (Ahrens) [1013]. — Argon und Helium (Mugdan) [1014]. — Verdichtung d. Metalldämpfe in Zinkhütten (Steger) [1014]. — Katechismus der Elektrotechnik (Schwartze) [1014]. — Entwicklung d. elektrochem. Industrie (Oettel) [1014].

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 1. 1. Juli.

Apparate.

D. Tommasi, *Über einen neuen Elektrolyseur.* Der vom Vf. vorgezeigte App. besteht aus einer rechtwinkeligen Wanne, in welche ein Paar Anoden tauchen. Mitten zwischen diesen beiden Anoden befindet sich die Kathode, welche aus einer an einem drehbaren Bronzearm befestigten Metallscheibe besteht. Von der letzteren taucht nur ein Segment in die Flüssigkeit ein, derart, daſs jeder Teil der eintauchenden Zone sich abwechselnd in der Luft und in der Flüssigkeit befindet. Der aus der Flüssigkeit hervortretende Teil der Scheibe streicht durch zwei Abstreicher hindurch, welche nicht nur den schwammigen Niederschlag entfernen, sondern auch die Oberfläche der Scheibe depolarisieren sollen. Passend angebrachte Rinnen nehmen das abgestrichene Metall auf und leiten es in Behälter. Die Anoden können in Form von Platten oder in Form eines groben Pulvers angewandt werden. — Die vom Vf. angegebenen Vorteile des App. bestehen darin, daſs die Polarisation vollkommen unterdrückt wird, u. daſs das Metall kontinuierlich in dem Maſse, wie es sich bildet, entfernt wird Hierdurch wird das Metall der oxydierenden Einw. entzogen, und findet eine beträchtliche Verminderung des Widerstandes des Bades und sparsame Ausnutzung des elektrischen Stromes statt. Auſserdem haben infolge der rührenden Wirkung der Scheibe die verschiedenen Schichten der Fl. dasselbe D. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1122—23. [18/5.*].) HESSE.

H. Boas, *Quecksilberfallpumpe.* Vf. hat die SPRENGEL'sche Pumpe abgeändert und dadurch gegenüber früheren Konstruktionen mit langen Fallrohren handlicher, gegenüber solchen mit verkürzten Fallrohren (Tropfenpumpe von NEESEN) weniger zerbrechlich und für den Glasbläser leichter herstellbar gemacht. Die Pumpe von nur 90 cm Höhe ist auf einem Grundbrett von 30 × 40 cm montiert u. hat auſser diesem Vorteil geringer Gröſse den weiteren eines geräuschlosen, erschütterungsfreien Ganges. Die verschiedenen Nachteile, welche bei den Modellen mit verkürzten Fallröhren durch Verschmelzen dieser Röhren oben mit dem Rezipienten u. dem Zufluſsrohr, unten mit dem Abfluſsrohr entstehen, sind hier vermieden durch Einschlieſsen der acht oder mehr Fallrohre samt den zugehörigen Speiserohren (jedem Fallrohr (*F*) ist ein eigenes Speiserohr (*S*, Fig. 1) angeschmolzen) in einen langen Cylinder (*A*, Fig. 4). Die Fallrohre *F* sind sternförmig an das Saugrohr *H*, Fig. 1 angeschmolzen, welches durch eine Stopfbüchse im oberen Cylinderdeckel zum Rezipienten führt. Die Fallrohre ragen in Quecksilber, welches im Cylinder *A* befindlich, die Speiserohre münden innerhalb des gegen *A* abgeschlossenen Gefäſses *G*, Fig. 1. Der mit Hg gedichtete, zum Trockengefäſs *p* führende Schliff *g* und der ebenfalls mit Hg gedichtete *h* sind die einzigen Schliffe im Pumpenwege. Die Luftfallen anderer Systeme werden durch Anordnung der Fallrohre in dem dauernd auf niedrigem Druck gehaltenen Cylinder *A* überflüssig. Beim Eintritt in *G* befindet sich das Hg unter dem niedrigen Druck der Vorpumpe, mitgerissene Luft kriecht an der Wandung von *G* in die Höhe. Hg muſs in *G* auf höherem Niveau als in *A* u. der Druck im Rezipienten um 1—12 cm

niedriger als in *A* gehalten werden, damit die Pumpe in Betrieb bleibt. Der Cylinder *e*, Fig. 4, durch Fig. 2 u. 3 in seinen Einzelheiten gezeigt, saugt aus *A* den Überfluſs an Hg ab und preſst ihn auf das höhere Niveau in *G*. Hg tritt durch das Stahlventil v_1 aus *A* nach *e* und hebt den Schwimmer *s*. Dieser, zunächst leergehend, dreht einen Hahn, Fig. 3, wodurch *e* mit *c*, Fig. 4 (eine Trockenröhre) und dadurch mit der Auſsenluft verbunden wird. Die Auſsenluft preſst nun Hg aus *e* durch das

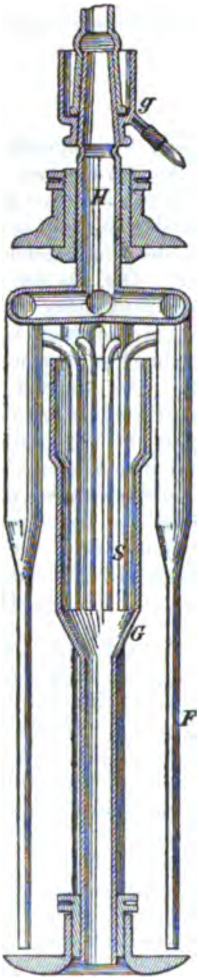


Fig. 1.

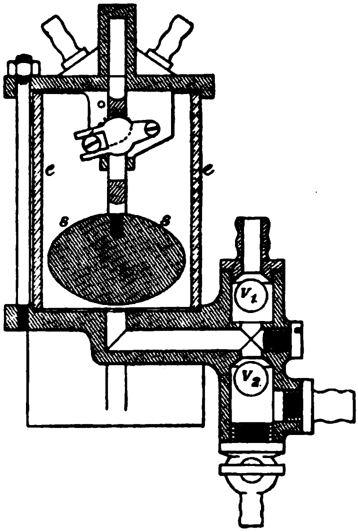


Fig. 2.

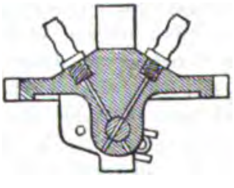


Fig. 3.

Stahlventil v_2 nach *G*, bis bei tiefstem Stand von *s* der Hahn umgesteuert u. *e* mit der bei *b*, Fig. 4 angeschlossenen Vorpumpe in Verb. gesetzt wird. Um ein zu starkes Steigen in *G* und nutzloses, den ruhigen Gang störendes Überflieſsen des Hg über den Rand von *G* nach *A* zu verhüten, gabelt sich der Weg für das durch v_2 gepreſste Hg vor dem Eintritt nach *G* bei *f*, Fig. 4; ein Zweig führt nach *G*, der andere nach dem Sammelgefäſs *d*. Um die Hauptmenge des von *e* kommenden Hg nach *λ* zu

bringen, ist in *f* ein Injektor angebracht, für den die Weite u. Stellung der Düsen so gewählt ist, daſs bei einer gewissen Geschwindigkeit des Hg das Niveau in *G* konstant bleibt. *d*, durch Schlauch mit *A* verbunden, befindet sich auf demselben niederen Druck wie *A*. Hg kommt während des Kreislaufes nur einmal auf kurze Zeit mit der Auſsenluft in *e* zur Berührung.

Soll die Pumpe in Thätigkeit treten, so wird an *b* eine kräftige Wasserluftpumpe (Körting'sche Strahlpumpe) angeschlossen u. nach entsprechender Stellung des Dreiwegehahnes bei *b* Pumpenraum u. Rezipient evakuiert, durch den unterhalb *e* angebrachten Hahn 8 bis 10 kg Hg eingesaugt, wobei *e* etwas gehoben und *d* gesenkt wird, und nach beendeter Füllung *d* gehoben, bis Hg über den Rand von *G* nach *A* tritt. Nun wird der Hahn bei *b* so gestellt, daſs nur *e* evakuiert wird; durch Hahn *a* läſst man so viel Luft in den Apparat, daſs in den Fallrohren das Spiel beginnt, und bringt *e* wieder auf den tiefsten Stand, worauf die Pumpe automatisch weiterarbeitet. Sind sehr groſse Rezipienten zu entleeren, so muſs durch Verstellen des Hahnes *b* ab und zu etwas Luft aus *A* gesaugt werden, etwa einmal stündlich. Ein Bruch des Rezipienten schädigt die Pumpe nicht. Durch Heben von *e* und Senken von *d* bis zum Aufhören des Hg-Durchflusses in den Fallrohren wird die Pumpe auſser Betrieb gesetzt.

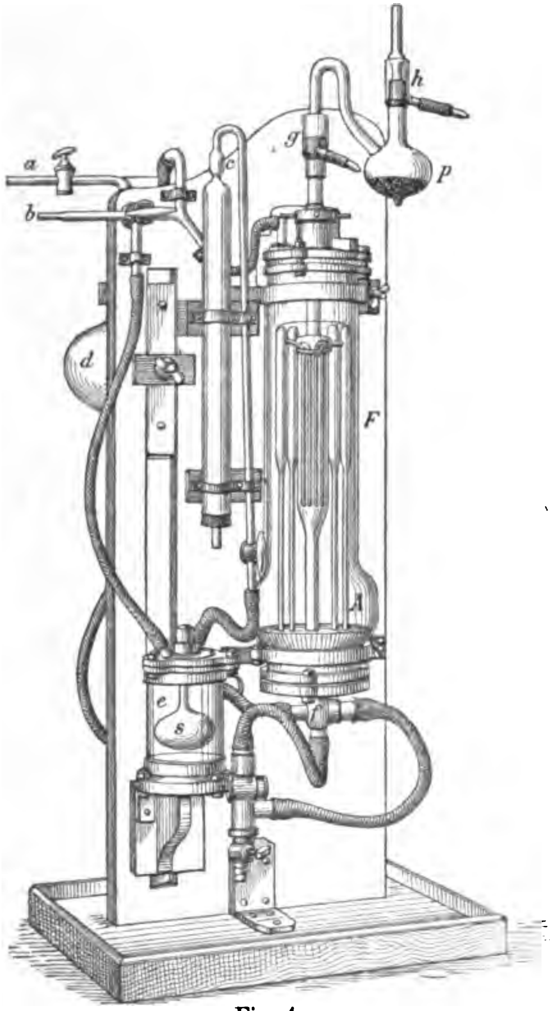


Fig. 4.

Die Metallteile des App. sind aus schmiedbarem Eisenguſs und Stahl, die Glasteileteile aus bestem Thüringer Glas gefertigt. Geissler'sche Röhren werden mit Leichtigkeit so weit entleert, daſs bei 15 cm Schlagweite des Induktors die Entladung nicht erfolgt. Der patentierte App. wird von R. Muencke, Berlin, geliefert. (Z. Instrumentk. **16**. 146—51.) Schmitz-Dumont.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Coehn, *Zu den Bemerkungen des Herrn Professors Friedr. Vogel.* Vf. weist nach, dafs bei den von VOGEL (**96.** I. 1154) betreffend *elektrolytischer Abscheidung von Kohlenstoff* gegen die Arbeit des Vf.'s (**96.** I. 985) angezogenen Verss. von MATTEUCCI, BABO und BRANDE nicht C, sondern harzartige Substanz an der Kathode auftrat. Dagegen hat DESPRETZ bei Elektrolyse von CCl_4, sowie bei angesäuertem W. durch sehr schwachen, monatelang wirkenden Strom an der Kathode C als ein nahezu diamanthartes, schwarzes, krystallines Pulver erhalten. VOGEL's Behauptung, dafs es noch nicht gelungen, C elektrolytisch in Lsg. zu bringen, ist gegenüber den Verss. des Vf.'s unverständlich. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **2.** 616—17. 20/5.) SCHMITZ-DUMONT.

C. Schall, *Die Leitfähigkeit der Pikrinsäure* in reinstem, durch Destillation über Kupfersulfat entwässertem Methylalkohol wurde nochmals bestimmt, nachdem sich herausgestellt hatte, dafs Methylalkohol, der mit Ätzkalk und Natrium entwässert worden war, noch eine Abnahme der Leitfähigkeit zeigte, wenn er über wasserfreiem Kupfersulfat destilliert wurde, dagegen eine Zunahme beim Sieden über Natrium. Die Leitfähigkeit der Pikrins. wird durch die weiter fortgesetzte Entwässerung des als Lösungsmittel dienenden Methylalkohols nicht wesentlich beeinflufst. (Z. Physik.-Chem. **19.** 699—700. 1/5. Zürich.) BODLÄNDER.

G. Ampola und **C. Rimatori,** *Das Dimethylanilin in der Kryoskopie.* Das Dimethylanilin verhält sich als Lösungsmittel im allgemeinen ähnlich den KW-stoffen und ihren Substitutionsprodd. Die Alkohole zeigen in verd. Lsgg. nahezu normale molekulare Erniedrigung, welche mit wachsender Konzentration abnimmt. Phenol und p-Kresol geben zu geringe Depressionen, welche mit der Konzentration noch rasch abnehmen. Thymol und Carvacrol verhalten sich nahezu normal. Die SS. zeigen erhebliche Differenzen mit dem Wachsen ihres Molekulargewichts; eine Störung des Phänomens durch Salzbildung ist nicht ausgeschlossen. Alkaloide verhalten sich hinreichend normal; alle anderen Substanzen (KW-stoffe, Äther, Aldehyde) zeigen in verd. Lsgg. eine etwas zu grofse, in sehr konz. Lsgg. eine etwas zu kleine molekulare Depression. Das Mittel aus mehreren Verss. mit Substanzen, welche sich normal verhalten, für die molekulare Erniedrigung ist 58,02. Da die latente Schmelzwärme des Dimethylanilins nicht bekannt ist, kann dieser Wert nach der Formel von VAN'T HOFF nicht berechnet werden. Nach der RAOULT'schen Regel berechnet sich der Wert 75,02. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5.** I. 264—69. 12/4.) FROMM.

W. N. Hartley, *Über die Temperatur gewisser Flammen.* Die Schlüsse, die der Vf. früher aus spektroskopischen Unterss. über die Temperatur der verschiedenen Teile gewisser Flammen gezogen hat, fanden ihre Bestätigung durch die Unters. des Verhaltens von Blattgold und Platindraht von $^1/_{1000}$ Zoll Dicke in den Flammen. In der Kerzenflamme schmelzen beide Metalle. Besondere Unterss. an leuchtenden Flammen ergaben, dafs der auf dem Platin niedergeschlagene Kohlenstoff den F. des Platins nicht wesentlich erniedrigt. Der dünne Platindraht schmilzt in einer kleinen Kohlenoxydflamme und äufserst schnell in einer Cyanflamme. Der Vf. glaubt, dafs durch diese Ergebnisse die Annahme von SMITHELLS über die hohe Temperatur der Bunsenflamme und seine eigenen Schätzungen der hohen Temperatur der Bessemerflamme bestätigt werden. (London Chem. Soc. [23/4.*]; Chem. News **73.** 229. 15/5.) BODLÄNDER.

F. L. Kortright, *Die Wärmetönung der elektrolytischen Dissociation einiger Säuren.* Es wurde die Leitfähigkeit einiger organischer SS. bei 0° u. verschiedenen

Verdünnungen bestimmt, und die Dissociation der SS. wurde daraus berechnet. μ_∞ für die SS. wurde nach der Formel bestimmt:

$$\mu_{\infty\ \text{Säure}} = \mu_{\infty\ \text{HCl}} - \mu_{\infty\ \text{KCl}} + \mu_{\infty\ \text{Kaliumsalz}}.$$

$\mu_{\infty\ \text{HCl}}$ bei 0° wurde nach KOHLRAUSCH zu 248 u. $\mu_{\infty\ \text{KCl}}$ bei 0° nach WOOD zu 77,7 angenommen. Zur Bestimmung von μ_∞ der Kaliumsalze der untersuchten SS. bei 0° wurde die Leitfähigkeit dieser Salze bei den Verdünnungen 32—1024 bestimmt und hieraus μ_∞ nach der Formel berechnet:

$$\mu_\infty - \mu_v = n_1 n_2 C,$$

wo n_1 und n_2 die Valenzen der Ionen sind, während C aus den Tabellen von WOOD (96. I. 188) berechnet wurde. Die Leitfähigkeitsbestimmungen der Salze werden nicht mitgeteilt. Die aus den Leitfähigkeitsbestimmungen der SS. u. μ_∞ derselben bestimmten Dissociationswerte wurden nach der OSTWALD'schen Formel zur Berechnung der Dissociationskonstanten K_1 bei 0° verwendet; die berechneten Werte zeigen gute Konstanz. Aus den Werten von K_1 bei 0° und den von OSTWALD für dieselben Säuren gefundenen Werte von K_2 bei 25° wurde nach der VAN'T HOFF'schen Formel die Dissociationswärme q bestimmt:

$$q = \frac{4{,}56\,(\log_{10} K_2 - \log_{10} K_1)\,T_1\,T_2}{T_2 - T_1}.$$

Säuren	μ_∞ bei 0°	K_1	K_2	q bei 12,5° cal.
Monochloressigsäure . . .	229	0,181	0,155	— 999
Monobromessigsäure . . .	228	0,156	0,138	— 790
Malonsäure	240	0,136	0,158	+ 966
Buttersäure	225	0,00166	0,00149	— 696
Benzoësäure	225	0,00632	0,00600	— 335
o-Phtalsäure	236	0,118	0,121	+ 162
μ-Phtalsäure	236	0,0202	0,0287	+2260
Bernsteinsäure	238	0,00611	0,00665	+1697
Maleïnsäure	239	1,14	1,30	+ 846
Fumarsäure	240	0,0800	0,093	+ 970
Mesakonsäure	237	0,0729	0,0790	+ 518
Citrakonsäure	235	0,369	0,340	— 522

Die positiven Werte von q bedeuten, daſs die Dissociation unter Absorption von Wärme erfolgt.

Für Essigsäure ist q nach JAHN —428 cal., für Dichloressigsäure nach ARRHENIUS —2924 cal. Die einbasischen Säuren erleiden Dissociation unter Wärmeentw.; dieselbe wird durch Ersatz von Wasserstoff durch ein Halogen erhöht und durch ein zweites Halogenatom mehr als durch das erste. Einführung einer zweiten Carboxylgruppe verursacht eine Zunahme der Wärmeabsorption bei der Dissociation, u. diese Zunahme ist um so gröſser, je weiter die Carboxylgruppen voneinander entfernt sind. (Amer. Chem. J. 18. 365—71. Mai. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Harry C. Jones und **Charles R. Allen**, *Die Leitfähigkeit von Lösungen des Acetylens im Wasser.* Acetylen wurde aus Kupferacetylid durch Erhitzen mit einer Cyankaliumlsg. dargestellt und in W. von 0° gelöst. Da das Acetylen sehr schnell aus der Lsg. entweicht, wurden die Bestimmungen der Leitfähigkeit auch bei 0° ausgeführt u. unmittelbar darauf der Acetylengehalt der Lsgg. durch Zusatz von Silber-

nitrat und Chlornatrium und Zurückmessen des überschüssigen Chlors bestimmt. Die molekulare Leitfähigkeit μ_v betrug bei den Volumen v:

v	417	833	1111	2502
μ_v	29,0	41,0	50,0	77,0.

Die Bestimmungen der Leitfähigkeit und des Acetylengehaltes sind nur angenähert richtig. Jedenfalls zeigt sich die erwartete Zunahme der Leitfähigkeit bei der Verdünnung. (Amer. Chem. J. **18**. 375—77. Mai. Johns Hopkins Univ.) Bodl.

Harry C. Jones und **Charles R. Allen**, *Die Anwendung von Phenolphtaleïn zur Erläuterung der dissociierenden Einwirkung des Wassers.* Phenolphtaleïn wird in alkoh. Lsg. durch Ätznatron und Ätzkali gerötet, durch Ammoniak nicht, u. auch bei Zusatz von W. wird die Rötung nur deutlich, wenn der A. schon ziemlich stark verdünnt ist. Bekanntlich sind nach der Dissociationstheorie nur die Anionen des Phenolphtaleïns:

$$\mathrm{CO}<\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4}\\ \mathrm{O}\end{matrix}>\overset{-}{\mathrm{C}}<\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4O}\\ \mathrm{C_6H_4OH}\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \mathrm{CO}<\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4}\\ \mathrm{O}\end{matrix}>\overset{=}{\mathrm{C}}<\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4O}\\ \mathrm{C_6H_4O}\end{matrix}$$

rot, das undissociierte Phenolphtaleïn oder seine undissociierten Salze sind farblos. Alkohol verhindert die Dissociation des Ammoniumhydroxyds fast völlig, weniger die des Ätzkalis, was aus der Bestimmung der Leitfähigkeit beider Basen in wss. A. hervorgeht. Für Ammoniak ist die molekulare Leitfähigkeit bei den Verdünnungen v die folgende:

v	μ_v	Teile Wasser	Teile Alkohol	Färbung mit Phenolphtaleïn
11	4,8	100	0	stark
22	2,2	50	50	schwach
44	1,0	25	75	Null oder Spur
88	1,1	12,5	87,5	Null

Für Ätzkali ergaben sich folgende Werte:

v	μ_v	Teile Wasser	Teile Alkohol	Färbung mit Phenolphtaleïn
8,8	214	100	0	stark
17,6	77	50	50	„
35,2	26	25	75	„
70,4	20	12,5	87,5	„
8	15	0	100	„

Das in Alkohol fast gar nicht dissociierte Ammoniak giebt so wenig Hydroxylionen ab, dafs dieselben nicht mit den wenigen Wasserstoffionen des Phenolphtaleïns W. bilden und mithin auch die Dissociation des Phenolphtaleïns nicht verstärken können, während die Hydroxylionen aus dem Ätzkali durch Überführung der Wasserstoffionen des Phenolphtaleïns in neutrales W. die Dissociation des Phenolphtaleïns verstärken. Man kann durch allmählichen Wasserzusatz zu einer alkoh. Lsg. von Phenolphtaleïn und Ammoniak an dem Auftreten und der Zunahme der Färbung die dissociierende Wirkung des Wassers in einem Vorlesungsversuch demonstrieren. (Amer. Chem. J. **18**. 377—81. Mai. Johns Hopkins Univ.) Bodländer.

Heinrich Goldschmidt und **Otto Girard**, *Kryoskopische Versuche mit Phenolsalzen.* Um festzustellen, bis zu welchem Grade die Alkalisalze der Phenole in

ihren wss. Lsgg. hydrolytisch gespalten sind, wurde bestimmt, ob der Gefrierpunkt von Alkalilsgg. dadurch erniedrigt wird, daſs man Phenole in ihnen löst. Wenn sich hierbei z. B. nur Phenolnatrium aus Ätznatron bildet, u. beide gleich stark elektrolytisch dissociiert sind, so dürfte der Gefrierpunkt nicht sinken. Wenn aber freies Phenol neben Alkali und Phenolnatrium zugegen sind, muſs das freie Phenol den Gefrierpunkt erniedrigen. SHIELDS hat die Hydrolyse des Phenolnatriums aus der Geschwindigkeit bestimmt, mit der dessen Lsgg. Essigäther verseifen; die hieraus berechneten Gefrierpunktserniedrigungen sind sehr klein und viel kleiner, als die thatsächlich gefundenen. In den Versuchen, in welchen Phenol, m-Kresol, Thymol, α- und β-Naphtol in Natronlauge gelöst wurden, zeigte sich, daſs deren Gefrierpunkt durch den Phenolzusatz ziemlich erheblich und angenähert dem Zusatz proportional erniedrigt wird. Die Erniedrigung ist zu groſs, als daſs man sie durch eine stärkere elektrolytische Dissociation der Phenolate gegenüber dem Ätznatron erklären könnte; wären nur Phenolate in den Lsgg. zugegen, so müſsten dieselben nach den Gefrierpunktserniedrigungen in mehr als zwei Ionen gespalten sein.

Auch die durch stärkere SS., namentlich von o-Nitrophenol, m-Nitrophenol, Chinonoxim, β-Naphtochinon-α-oxim und Oxyazobenzol in Lsgg. von Alkalien bewirkten Gefrierpunktsänderungen wurden bestimmt. Hier traten nur in einzelnen Fällen geringe Erniedrigungen, meist Erhöhungen der Gefrierpunkte ein, die wahrscheinlich dadurch bedingt sind, daſs die Phenolate schwächere elektrolytische Dissociation zeigen, als die freien Alkalien. Von zwei basischen Phenolen wurden Resorcin, Hydrochinon, Brenzkatechin, Dinitrosoresorcin, Mononitrosoresorcin, Nitrosobenzolazoresorcin und Benzolazonitrosoresorcin untersucht. Immer bewirkt das zweiwertige Phenol eine Erhöhung des Gefrierpunktes der Natronlauge, die dadurch bedingt ist, daſs aus vier Ionen nur drei entstehen:

$$2Na + 2OH + XHH = 2Na + X + 2H_2O.$$

Es lieſs sich die elektrolytische Dissociation der Alkaliverbb. u. die hydrolytische Spaltung der Binatriumsalze in freies Natron u. Mononatriumsalz berechnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1224—42. Amsterdam.) BODLÄNDER.

F. Krafft, *Über eine Theorie der kolloidalen Lösungen.* In Zusammenfassung seiner Arbeiten über die Natur der Seifenlsgg. stellt Vf. den hierin experimentell bewiesenen Satz auf: „Kolloidale Fll. oder Lsgg. enthalten die verflüssigten Substanzen in molekularem Zustande.“ Im Anschluſs an diesen u. im Hinblick auf das Problem der Entstehung organisierter Körper wird als durch ihre Nützlichkeit zulässige Hypothese der zweite Satz formuliert: „Kolloidal verflüssigte Moleküle rotieren in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen.“ Diese Bewegungsform im Gegensatz zu der für krystalloid gelöste Moleküle angenommene Bewegung der Gasmoleküle erklärt sofort den geringen Druck der kolloid gel. Moleküle, sowie die dadurch bedingte geringe Erhöhung von K. und Erniedrigung von F. der Lsg. Die abnorme Behauptung eines Molekulargewichtes von 30—50 Tausend für gel. Stärke, SiO_2, $Fe(OH)_3$ etc. wird durch den zweiten Satz überflüssig. Als eine Folgerung des Satzes ergiebt sich: Wenn im Verhältnis zum Lösungsmittel genügende Anzahl solcher kolloidaler Moleküle vorhanden sind, so müssen die bezüglichen Rotationsoberflächen (wie bei Seifenblasen) ganz von den Molekülen bedeckt u. das Innere des hierdurch abgeschlossenen Raumes durch das reine Lösungsmittel erfüllt werden. So kommen sehr kleine, von den häufig beobachteten und diskutierten mikroskopischen Bläschen als von Gebilden höherer Ordnung durchaus zu unterscheidende molekulare Bläschen, protocellare Bläschen, zu stande, deren sämtliche Komponenten infolge ihres flüssigen Zustandes z. B. siedendem W. nur unmerklichen Widerstand entgegensetzen. Die Wände der benachbarten Bläschen können zusammenfliefsen und sich z. B. in

die bekannte stabilste polygonale (dodekaëdrische) Gleichgewichtslage begeben, bei welcher je zwei Bläschen eine Fläche, je drei eine Kante gemeinsam haben. Im Sinne dieses Vorganges läfst sich von der molekularen Struktur einer kolloidalen Lsg. oder Gelatine sprechen. Bei gleicher Gröfse und Beschaffenheit der Protocellarbläschen ist eine solche Lsg. homogen. Die Seifenblase präexistiert in der kolloidalen Lsg., als bestehend aus einem Netz von Protocellarbläschen. In Übereinstimmung mit dieser Annahme gelang es dem Vf., unter Einhaltung bestimmter für die Existenz der betreffenden kolloidalen Lsg. erforderlichen Temperaturen (Kolloidtemperatur) den Seifenblasen analog grofse isolierte Kolloidblasen von stearinsaurem Na und Hexadecylaminchlorhydrat zu erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1334—44. 11/5. [28/4.] Heidelberg.) Schmitz-Dumont.

F. Krafft und **H. Weilandt**, *Siedetemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichtes.* Vff. beschreiben in ausführlicher Weise ihre Arbeitsmethode, besonders die eingehaltenen Vorsichtsmaßregeln, wodurch die Dest. bei dem hier 0 mm Druck gleich setzbaren Vakuum des Kathodenlichtes mit der v. Babo'schen Luftpumpe auch Laboratorien mit beschränkten Mitteln zugänglich wird. Die Verminderung von K. bei diesem Vakuum gegenüber dem meist eingehaltenen von 15 mm erwies sich sehr bedeutend; sie wurde zu 70—105° gefunden. Nachstehende KK_0. wurden beobachtet an reinsten Substanzen:

Substanz:	K_0. Grade	Substanz:	K_0. Grade	Substanz:	K_0. Grade
$C_{17}H_{36}$	81	Laurinsäure	102	Cetylalkohol	119
$C_{18}H_{38}$	98	Myristinsäure	121—122	Cetylchlorid	113
$C_{19}H_{40}$	111	Palmitinsäure	138—139	Cetyljodid	128
$C_{20}H_{42}$	121	Stearinsäure	154,5—155,5	—	—
$C_{21}H_{44}$	129	—	—	Ölsäure	153
$C_{22}H_{46}$	136,5	Myristamid	135—136	Elaïdinsäure	154
$C_{23}H_{48}$	142,5	Palmitamid	152—153	Erukasäure	179
$C_{27}H_{56}$	172	Stearamid	168—169	Brassidinsäure	180
$C_{31}H_{64}$	199	Myristonitril	86	—	—
$C_{32}H_{66}$	205	Palmitonitril	108	Korksäure	152,5
—	—	Stearonitril	128	Azelainsäure	158
—	—	—	—	Sebacinsäure	164
$C_6H_5.C_{16}H_{33}$	136—137	$C_6H_5.CO.C_{15}H_{31}$	155	$C_6H_5.SO_2.C_6H_5$	140
$C_6H_3(CH_3)_2.C_{16}H_{33}$	149	$CH_3.C_6H_4.CO.C_{15}H_{31}$	160	$C_{10}H_7.S.C_{10}H_7$ (αα)	187—198
$C_6H_2(CH_3)_3.C_{16}H_{33}$	154—155	$(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_{15}H_{31}$	164	$C_{10}H_7.S.C_{10}H_7$ (ββ)	201—202
$C_6H_5.C_{18}H_{37}$	147	$CH_3.C_6H_4.CO.C_{17}H_{35}$	174	$C_{10}H_7.SO_2.C_{10}H_7$ (ββ)	245

In zahlreichen Fällen, da nämlich, wo bei nicht sehr bedeutender Molekulargröfse der F. hoch liegt, tritt Sublimation ein, z. B. Sulfonal, F. 126°, sublimierte bei 105—106°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1316—28. 11/5. [28/4.] Heidelberg.) Schmitz-D.

F. Stohmann und **R. Schmidt**, *Über den Wärmewert der Hippursäure, ihrer Homologen und der Anisursäure.* Die Unterss. wurden mit reinsten, von Prof. Kraut dargestellten Präparaten durch Verbrennen in auf 25 Atm. verdichtetem O ausgeführt. Der Berthelot'sche und der Mahler'sche App. gaben hierbei völlig gleichwertige Resultate. Die gefundenen Werte sind mit den berechneten (für C 94 Cal., für H_2 69 Cal.) in folgender Tabelle zusammengestellt, u. die von Franke im Ostwald'schen Laboratorium ermittelten Werte 100 K des elektrischen Leitvermögens

beigefügt. Die überraschende Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen beweist die Richtigkeit der für die Ausgangspunkte der Rechnungen angewandten, direkt gefundenen Zahlen und der eingeführten Konstanten.

		Molekular-gewicht	Wärmewert bei konstantem Druck gefunden Cal.	Wärmewert bei konstantem Druck berechn. Cal.	Bildungs-wärme. Cal.	100 k.
Hippursäure	$C_9H_9NO_3$	179	1012,6	1010,5	143,9	0,0222
o-Tolursäure	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	1168,2	1168,0	151,3	0,0192
m-Tolursäure	„	„	1167,6	1167,7	151,9	0,0208
p-Tolursäure	„	„	1168,1	1166,0	151,4	0,0199
Benzoylalanin	„	„	1168,7	1167,1	150,8	0,0194
Benzoylsarkosin	„	„	1180,9	1177,1	138,6	0,0199
Phenacetursäure	„	„	1165,5	1166,2	154,0	0,0203
o-Toluylalanin	$C_{11}H_{13}NO_3$	207	1322,3	1324,6	160,2	0,0165
p-Toluylalanin	„	„	1320,0	1320,0	162,5	0,0168
Anisursäure	$C_{10}H_{11}NO_4$	209	1135,7	1133,8	183,3	0,0161

Aus den gewonnen Resultaten wird gefolgert: Für die drei Tolursäuren sind die Differenzen so gering, daſs die Aviditätsgröſse (ausgedrückt in 100 k.), sowie der Wärmewert als wesentlich gleich zu bezeichnen sind. Diese SS. weichen somit von der Regel ab, daſs beide Werte für Orthoverbb. am höchsten, für Paraverbb. am tiefsten liegen. Benzoylalanin und -sarkosin zeigen ebenso wie Asparaginsäure und Diglykolaminsäure, daſs bei Bindung eines Radikals an N das Leitvermögen ebenso wie der Wärmewert einen Zuwachs erfährt. Phenacetursäure steht hinsichtlich beider Werte den Tolursäuren sehr nahe. o- und p-Tolylalanin zeigen bei gleichem Leitungsvermögen in normaler Weise für die o-Verb. den höheren Wärmewert. — Die Differenzen in den Wärmewerten der homologen Verbb. Hippurs., o-Tolurs., o-Toluylalanin; Hippurs., m-Tolurs.; Hippurs., p-Tolurs., p-Toluylalanin von 151,9—155,6 Cal. schwankend zeigen, daſs in der aromatischen Reihe nicht die streng regelmäſsige Erhöhung des Wärmewertes um 156,6 Cal. für jeden Zuwachs von CH_2 wie in der aliphatischen Reihe vorhanden ist. — Durch Eintritt einer Benzoylgruppe an Stelle eines H in NH_3 wird der Wärmewert im Mittel um 779,6 Cal. erhöht; Eintritt von Toluyl in NH_3 erhöht denselben um 933,4 Cal.

Für Phenylessigsäure war früher der Wärmewert entgegen allen Voraussetzungen zu 933,2 Cal. gefunden worden. Es fand sich nun, daſs dieser S. hartnäckig eine Verunreinigung anhaftet, welche nur durch Ausschütteln der mit NH_3 neutralisierten wss. Lsg. mit Ä. entfernt werden kann. Das so gereinigte Präparat ergab 930,7 Cal. Dagegen ergiebt sich durch Abbau aus dem für Phenacetursäure gefundenen Wert 926,5 Cal. in Übereinstimmung mit dem durch Aufbau aus dem Wert des Benzols sich ableitenden von 928,2 Cal. Das Mittel dieser Zahlen reiht sich der Theorie entsprechend ein in die Gruppe o-Toluyls. 929,4 Cal., m-Toluyls. 929,1 Cal., p-Toluyls. 927,4 Cal., Phenylessigs. 927,6 Cal. Da dieser Wert durch 100 k. in der Reihe o-Toluyls. 0,0120, m-Toluyls. 0,00514, p-Toluyls. 0,00515, Phenylessigs. 0,00502 bestätigt wird, so kann das benutzte Präparat 930,7 Cal. noch nicht rein gewesen sein. (J. pr. Chem. 53. 345—69. 9/5.) Schmitz-Dumont.

Anorganische Chemie.

J. W. **Retgers**, *Über die Stellung des Tellurs im periodischen Systeme.* Vf. diskutiert diesen Gegenstand im Anschluſs an die Ausführungen von STAUDENMAIER (96. I. 11). Die historische Entwicklung der Kontroverse nach der Stellung des Tellurs im periodischen System nahm ihren Ausgang von den Atomgewichtsbestimmungen dieses Elementes. Während das Atomgewicht früher zu 128, d. h. höher wie das des Jods gefunden worden und mit dem chemischen Verhalten des Tellurs nicht in Einklang zu bringen war, hat BRAUNER bei einer Neubestimmung die Zahl 125 gefunden, mit welcher das Element seinen Platz neben Schwefel und Selen findet. Demnach trat die Frage nach der Isomorphie des Tellurs mit Schwefel u. Selen in den Vordergrund. In dieser Richtung hat Vf. zuerst nachgewiesen, daſs ein wasserfreies Tellurat K_2TeO_4, welches nach HANDL und v. LANG isomorph sein sollte mit K_2SO_4, überhaupt nicht existiert, u. daſs das bekannte wasserhaltige Salz $K_2TeO_4 + 5$aq. dem Kaliumsulfat u. seinen Analogen nicht isomorph ist; wogegen es mit 2aq. eine isomorphe Mischung mit dem Kaliumosmiat bildet. Hierdurch wurde Vf. veranlaſst, das Tellur im periodischen System hinter das Jod zu stellen. Im Einklang hiermit hatte auch BRAUNER bei einer erneuten Atomgewichtsbestimmung wiederum die alte Zahl 128 gefunden. Die Stellung des Tellurs muſs also zunächst noch unentschieden gelassen werden. Für seine Stellung vor dem Jod spricht die Übereinstimmung des chemischen Charakters mit Schwefel u. Selen, für die Stellung hinter dasselbe die Atomgewichtsbestimmungen und die Isomorphie zwischen K_2TeO_4 und K_2OsO_4.

Die Isomorphie von metallischem Selen und Tellur hat MUTHMANN behauptet. Vf. hat dagegen angeführt, daſs die bei beiden vorkommenden, fast würfelförmigen Rhomboëder, „Pseudowürfel", des hexagonalen Systems auch bei anderen Elementen vorkommen, und daſs der Umstand, daſs im natürlichen Tellur Selen vorkommt, ebenfalls nicht beweisend ist, da man nur bei durchsichtigen Körpern nachweisen kann, ob solche Gemenge thatsächlich vollkommen homogen sind, d. h. den Charakter einer isomorphen Mischung haben. Auch der von MUTHMANN nachgewiesene Isomorphismus von K_2SeBr_6 und K_2TeCl_6 kann für die Isomorphie von Te, Se und S nicht herangezogen werden, da auch nicht isomorphe Elemente (Si, Sn, Pb) dieselben Doppelhalogenide bilden.

In der Arbeit von STAUDENMAIER sieht Vf. nun eine vollkommene Bestätigung seiner Ansichten. Dieser Autor kommt einerseits bei seinen Unterss. zum Atomgewicht 127,6, also zu einem höheren als das des Jods, und weist andererseits direkt nach, daſs von einer Mischbarkeit von K_2SO_4, K_2CrO_4, K_2MoO_4 und K_2WO_4 mit K_2TeO_4 nicht die Rede ist. RETGERS war indirekt auf mikroskopischem Wege zu demselben Resultate gelangt und verteidigt diese Methode gegenüber STAUDENMAIER, als ein in der Hand des Geübten ausgezeichnetes Hilfsmittel zum Nachweise der Isomorphie, während die makroskopische Prüfung im Stich läſst und zu Irrtümern verführen kann.

Vf. betont des weiteren, daſs — die Richtigkeit des höheren Atomgewichtes 127,6 vorausgesetzt — der Platz in Gruppe VIII. in der Vertikalreihe des Osmiums im Hinblick auf die Bi- und Tetravalenz von Tellur und Osmium ($OsCl_2$ u. $TeCl_2$; $OsCl_4$ u. $TeCl_4$), sowie auf den metalloiden Charakter des Osmiums nicht unnatürlich erscheint. Hierzu kommt die nachgewiesene Isomorphie zwischen Kaliumosmiat und Kaliumtellurat. — Im Anschluſs hieran wirft Vf. die Frage auf, ob man die Elemente im System ordnen solle nach der Übereinstimmung im chemischen Charakter oder nach dem Isomorphismus. In dieser Beziehung herrscht bis jetzt die gröſste

Willkür, indem man je nachdem bald das eine, bald das andere Prinzip verfolgt. So steht Mn mit Cl u. Br in einer Vertikalreihe auf Grund der Isomorphie zwischen $KClO_4$ und $KMnO_4$; andererseits steht Pb, welches mit Ca, Sr, Ba isomorph ist, in der Reihe von C und Sn etc. etc. Um diese Mängel zu beseitigen, hat Vf. eine Änderung des jetzigen Systems vorgeschlagen, welche auf einer konsequenteren Anwendung des Isomorphismus im periodischen System beruht (s. **95**. I. 1151). Von einer Erläuterung der neuen Anordnung, welche Vf. giebt, mufs hier abgesehen werden, da dieselbe zu sehr in's Einzelne gehen müfste. Der Hauptvorteil dieses Systems ist nach Ansicht des Vfs., dafs mit ihm der gröfste Teil der Lücken verschwindet, die das alte System aufweist, u. die doch nur von problematischem Wert sind, besonders aber in der VIII. Reihe, welche an sich als der schwächste Teil des periodischen Systems angesehen werden mufs. Der Hinweis von Staudenmaier, dafs man bei der Stellung des Tellurs in die Osmiumreihe dort drei neue Elemente erwarten müsse, ist daher nach Ansicht des Vfs. ebenso bedeutungslos, wie die Annahme dieser Lücken überhaupt.

Die Behauptung von Muthmann, Tellur löse sich nur in jodhaltigen Jodmethylen, erklärt Vf. für unrichtig. Seine von Staudenmaier bestrittene Behauptung, es bestände eine deutliche Neigung zur chemischen Bindung zwischen Schwefel u. Tellur, während dieselbe bei Schwefel und Selen nicht vorkomme, hält Vf. aufrecht. Was die jüngsten Atomgewichtsbestimmungen betrifft, so ist Vf. der Ansicht, dafs noch weitere Unterss. erforderlich sind, um für das Tellur die nunmehr angenommene Zahl 127,6 zweifellos zu machen. (Z. Anorg. Ch. **12**. 98—117. 9/5. [22/1.].) Meyer.

A. Besson, *Einwirkung von Bromwasserstoff auf Thiophosphorylchlorid.* Das Thiophosphorylchlorid wird bei grofser Kälte fest, F. —35°. Trockener Bromwasserstoff reagiert auf $PSCl_3$ beim K. nicht. Beim Überleiten des Gemisches der Gase über Bimsstein, welches auf 400—500° erhitzt ist, und Wiederholung der Operation mit dem erhaltenen Einwirkungsprod. entstehen die Substitutionsprodd. $PSCl_2Br$, $PSClBr_2$ und $PSBr_3$. Nach zehnmaligem Fraktionieren erst wurden die Prodd. rein erhalten. Das Chlorobromid, $PSCl_2Br$, ist eine farblose Fl., D^0. 2,12, welche beim Abkühlen fest wird, F. —30°, K_6. 80°, zers. sich langsam mit W., schneller unter Abscheidung von Schwefel mit alk. Lsgg., reizt die Augen stark, kann bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zers. destilliert werden. Die Hauptzersetzung findet dann nach der Gleichung:

$$2PSCl_2Br = PSCl_3 + PSClBr_2$$

statt. — Das zweite Einwirkungsprod. $PSClBr_2$ ist eine wassergrüne Fl., D^0. 2,48, F. —6°, K_8. 95°, verhält sich ähnlich wie das vorige Prod., spaltet sich beim Erhitzen auf 100° (Rohr) in $PSBr_3$, $PSCl_2Br$ und $PSCl_3$, raucht etwas an der Luft. — Der Destillationsrückstand ist $PSBr_3$, ein fester, gelber Körper. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1057—60. [11/5.*].) Hesse.

F. P. Venable und **Thomas Clarke**, *Eine Studie über die Zirkonate.* Im Anschlufs an die Arbeiten von Hjortdahl, L. Ouvrard's und Watt's haben Vff. Zirkonate auf verschiedene Weisen dargestellt und analysiert. 1. Schm. von ZrO_2 und basischem Oxyd in B_2O_3. Dieses von Ebelmen bei anderen Oxyden benutzte Verf. führte zu keiner Zirkonatbildung. — 2. Schm. von ZrO_2 mit Alkalicarbonaten. Die mit K_2CO_3 u. Na_2CO_3 angestellten Verss. ergaben stets nur eine geringe Menge von Zirkonaten, bei K_2CO_3 wurde nicht einmal eine zur Analyse hinreichende Menge erhalten. ZrO_2 sank in der Schm. gröfstenteils zu Boden, ohne sich bei stundenlangem Schmelzen merklich zu verändern. — 3. Schm. von ZrO_2 mit Hydroxyden. a. Mit NaOH. Die in der Ag-Schale vollführte Schm. ergab eine deutliche Einw. Die Erhitzung wurde fortgesetzt, bis die M. halbflüssig wurde. Die

Ergebnisse waren sowohl nach der Menge wie nach der Zus. der Zirkonate sehr schwankend. Zwei Verss. gaben Zirkonate von nahezu der Zus. $(Na_2O)_3(ZrO_2)_8$, entsprechend dem von HJORTDAHL aus ZrO_2 und Na_2CO_3 erhaltenen Na-Zirkonat. — b. Mit KOH. Die erhaltenen Zirkonate waren wieder Polyzirkonate von der Zus. $(K_2O)(ZrO_2)_2$ bis $(K_2O)(ZrO_2)_6$. Li_2CO_3 lieferte kein Zirkonat. — c. Mit LiOH. Gab ein Zirkonat der Formel $(Li_2O)(ZrO_2)_2$. — d. Mit CaO das Zirkonat $(CaO)(ZrO_2)$ — e. Mit $Ba(OH)_2$ das Zirkonat $(BaO)(ZrO_2)$. — f. Mit SrO das Zirkonat $(SrO)(ZrO_2)$ — g. Mit MgO das Zirkonat $(MgO)(ZrO_2)$. — 4. Schm. von ZrO_2 mit Chloriden. Dieses Verf. wurde von HJORTDAHL zur Darst. von Mg- und Ca-Zirkonat und von OUVRARD auch zur Darst. von Ba- und Li-Zirkonat benutzt. Letzterer erhielt stets Zirkonate der Formel M_2ZrO_3. Beim Schm. von ZrO_2 mit NaCl, KCl und LiCl erhielten Vff. nur sehr geringe Mengen von Zirkonaten, nur bei den durch hohe Hitze zers. Erdalkalichloriden schien eine stärkere Einw. nach Mafsgabe der entstehenden Erdalkalioxyde einzutreten. — 5. Fällung der Lsg. eines Zr-Salzes durch Alkalihydroxyd. Die entstehenden Ndd. verlieren beim Waschen mit W. beständig Alkali und werden endlich alkalifrei erhalten. Der Punkt, wo man mit dem Auswaschen aufhören sollte, ist nicht anzugeben. — 6. Lsg. von Zirkoniumhydroxyd in Ätzalkalien. Nur bei Anwendung konz. Ätzalkalien werden merkliche Mengen Zr gelöst. Wohl definierte Zirkonate wurden nicht erhalten. — Von allen vorstehenden Verff. giebt die Methode die besten Resultate, bei der man das auf dem Wasserbade getrocknete ZrO_2 mit Hydroxyden schm. oder längere Zeit mit Oxyden erhitzt. — 7. *Doppelzirkonate.* a. *Kaliumcalciumzirkonat.* Zus. 67,21% ZrO_2, 31,06% CaO und 1,11% K_2O; also ist nur ein kleiner Teil des CaO durch K_2O ersetzt. — b. *Kaliumaluminiumzirkonat.* Zus. 72,38% ZrO_2, 7,66% Al_2O_3 und 20% K_2O. — Die Unters. wird fortgesetzt. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 434—44. Mai. [6/3.] Nord-Carolina-Univ.) HEFELMANN.

E. Dufau, *Über ein krystallisiertes Bariumtetrachromit.* Früher (**96**. I. 15) wurde über ein Calciumchromit, Cr_2O_3CaO, berichtet. Eine dieser Verb. analoge Ba-Verb. hatte GERBER 1877 dargestellt. Beim Vers., das neutrale Bariumchromit durch direkte Verb. der beiden Oxyde beim Erhitzen mittels des elektrischen Stromes im MOISSAN'schen Ofen zu gewinnen, entstand ein Polychromit der Formel $4Cr_2O_3BaO$, schwarze Krystalle, D^{16}. 5,4, etwas härter als Quarz, sehr beständig gegen chemische Einwirkungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1125—27. [18/5.*].) HESSE.

H. N. Morse, A. J. Hopkins und **M. S. Walker**, *Die Reduktion von Übermangansäure durch Mangansuperoxyd.* Wenn man eine durch Asbest vom Mangansuperoxyd filtrierte Lsg. von Kaliumpermanganat im Dunkeln oder im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt, so erhält sie sich lange Zeit ohne Veränderung ihres Titers. Ist dagegen Mangansuperoxyd in der Fl. suspendiert, so wird das Permanganat ziemlich schnell unter Entbindung von $^3/_5$ seines disponiblen Sauerstoffs reduziert. Man beobachtet oft selbst bei gewöhnlicher Temperatur in solchen Lsgg. eine sichtbare Sauerstoffentwicklung, und diese Gasentwicklung wird durch Erwärmung auf Wasserbadtemperatur beschleunigt und mefsbar, während filtrierte Lsgg. bei Wasserbadtemperatur sich kaum verändern. Im direkten Sonnenlicht zersetzen sich sowohl filtrierte Lsgg. von Permanganat als auch solche, die suspendiertes Mangansuperoxyd enthalten, ziemlich schnell, die letzteren aber weit energischer als die filtrierten Lsgg. Um den Einflufs des suspendierten Mangansuperoxyds auf die Zers. des Kaliumpermanganats zu demonstrieren, versetzt man eine Lsg. von Mangansulfat mit der doppelten Menge von Kaliumpermanganat, als zur Fällung des Mangans des Sulfats als Mangandioxyd nötig wäre, und stellt das Gefäfs in h. W. Nach 2—5 Stunden ist die Lsg. vollständig entfärbt. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs unmittelbar nach eingetretener Entfärbung in Lsg. und Nd. ergiebt, dafs $^3/_5$ des aktiven Sauer-

stoffs entwickelt sind. Erwärmt man noch nach eingetretener Entfärbung, so entweicht auch eine geringe Menge Sauerstoff aus dem Mangandioxyd, so daſs dieses nicht mehr die Formel MnO_2 besitzt, die ihm unmittelbar nach eingetretener Entfärbung zukommt. Mit einem Überschuſs von Kaliumpermanganat versetzt, nimmt der Nd. genau die zur Bildung von Mangandioxyd nötige Menge Sauerstoff aus dem Permanganat unter Reduktion desselben auf. Da die Reduktion des Mangandioxyds in Abwesenheit von Permanganat weit langsamer erfolgt, als die Reduktion des Permanganats in Ggw. von Mangandioxyd, kann man die letztere Reduktion nicht darauf zurückführen, daſs das Mangandioxyd beständig Sauerstoff abgiebt und durch Reduktion des Permanganats immer wieder regeneriert wird. Bei der Reduktion einer neutralen Permanganatlsg. durch Mangansuperoxyd bindet das entstehende u. vorhandene Mangandioxyd alles Kalium des Permanganats so vollständig, daſs die Fl. neutrale Rk. behält. Weit schneller als eine neutrale Permanganatlsg. wird Übermangansäure in Ggw. von Mangansuperoxyd bei Wasserbadtemperatur versetzt. Hier tritt schon nach 15 Minuten Entfärbung ein und unter Berücksichtigung einerseits des vom Mangandioxyd nach der Entfärbung der Lsg. entwickelten Sauerstoffs, andererseits des vom zugesetzten Nd., der etwas weniger Sauerstoff enthielt, als der Formel MnO_2 entspricht, aufgenommenen Sauerstoffs ergiebt sich, daſs die Zers. genau nach der Gleichung erfolgt:

$$2HMnO_4 = H_2O + 2MnO_2 + 3O.$$

(Amer. Chem. J. **18**. 401—19. Mai. Johns Hopkins Univ.) Bodländer.

Raoult Varet, *Untersuchungen über das Nickelcyanür.* Als Resultat seiner Verss. giebt Vf. die folgenden Bildungsgleichungen an:

	Cal.
Ni (fest) + 2CN (gasförmig) + n aq. (flüssig) = $Ni(CN)_2$	+50,5
$Ni(CN)_2 + 2KCN = Ni(CN)_2.2KCN$	+12,4
$Ni(CN)_2 + 2NaCN = Ni(CN)_2.2NaCN$	+12,3
$Ni(CN)_2 + Ba(CN)_2 = Ni(CN)_2.Ba(CN)_2$	+12,4
$Ni(CN)_2 + Sr(CN)_2 = Ni(CN)_2.Sr(CN)_2$	+12,6.

Der thermische Effekt der letzten vier Rkk. ist also konstant. Es ist das eine allgemeine Thatsache für diese Art von Verbb., wie in einer weiteren Mitteilung gezeigt werden soll. Die erhaltenen Zahlen ergeben, daſs die Verbb. des Nickelcyanürs mit den Cyaniden der Alkalien und Erdalkalien als aus einer komplexen Säure, der Nickelcyanwasserstoffsäure, entstanden betrachtet werden können. Sie unterscheiden sich von den Ferro- und Ferricyaniden weniger durch den Unterschied ihrer molekularen Anordnung, als durch eine geringere Beständigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1123—25. [18/5.*].) Hesse.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Urans.* Metallisches Uran wurde aus der Doppelverbindung $UrCl_4.2NaCl$, durch Erhitzen mit metallischem Natrium in einem dicken Eisencylinder, durch Elektrolyse dieser Verbindung und durch Erhitzen von Uranoxyd und Zuckerkohle im elektrischen Ofen gewonnen. Die Ausbeute ist gut. Bei der Darst. im elektrischen Ofen wird das Uran krystallisiert erhalten. Die zum Ausgangsmaterial dienende Doppelverb. erhält man, wenn man an dem einen Ende einer böhmischen Glasröhre durch Einw. von Cl auf Urancarbid Uranchlorid darstellt u. dieses Chlorid über NaCl, welches am anderen Ende der Röhre auf dunkle Rotglut erhitzt wird, leitet. Das feste NaCl färbt sich und absorbiert das Chlorid; dann schmilzt die ganze M. schnell. Beim Abkühlen erhält man eine kryst., apfelgrüne M., F. gegen 390°, l. in W., wird durch A. zersetzt. —

Das reine Uran ist weifs, läfst sich feilen, carburieren, härten und oxydieren, hat ähnliche Eigenschaften wie Eisen, zers. in fein gepulvertem Zustand langsam W. in der Kälte, wird von Wasserstoffsäuren energisch angegriffen, besitzt eine grofse Affinität zum Stickstoff. Vermeidet man bei der Darst. nicht sorgfältig die Einw. des N, so enthält das gewonnene Metall stets eine gewisse Menge davon. Das vollkommen eisenfreie Metall ist nicht magnetisch. Im elektrischen Ofen ist es beträchtlich flüchtiger als Eisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1088—93. [18/5.*].) Hesse.

E. Mulder und **J. Heringa**, *Über ein Peroxynitrat des Silbers. I.* An den Anoden von Silbervoltametern bildet sich eine kleine Menge einer schwarzen Verb., welche schon mehrfach untersucht worden ist, ohne dafs bisher eine Übereinstimmung der Resultate erreicht wurde. Von der Annahme ausgehend, dafs diese Differenzen von der verschiedenen Konzentration der verwendeten Lsgg. abhängen könnten, verwenden Vff. Lsgg. von bestimmten Konzentrationen und geben in der vorliegenden Mitteilung die mit Lsgg. hoher Konzentration gewonnenen Resultate. Bei den Verss. wird teils mit, teils ohne Neutralisation der Lsg. verfahren. Besondere Aufmerksamsamkeit verwenden Vff. auf die quantitative Analyse der gewonnenen Verb.; der Stickstoff wird auf zwei verschiedene Methoden, das Silber nach viererlei Art, das W. direkt, der entweichende Sauerstoff indirekt bestimmt; auch bestimmen Vff. regelmäfsig das an der Kathode abgeschiedene Silber. Durch diese Verss. bei hoher Konzentration erhalten Vff. nach ihren Analysen eine Verb.:

$$3\,Ag_2O.5\,O.AgNO_3 = 2\,Ag_3O_4.AgNO_3 = 3\,Ag_2O_2.AgNO_3.$$

Die Menge des W. ist bei Verwendung hoher Konzentration so gering, dafs man sie für accessorisch ansehen kann. Bei konstantem Strom, konstanter Temperatur, konstanter Zeit etc. scheint ein bestimmtes Maximum der Konzentration zu existieren, mit welchem ein Maximum der Prodd. der schwarzen Verb. zusammenfällt; die unter diesen Bedingungen bereitete Verb. scheint das Schnelligkeitsminimum der freiwilligen Zers. oder das Beständigkeitsmaximum zu besitzen. Die freiwillige Zers. scheint von der Menge u. Beziehung accessorischer Substanzen (W. HNO_3, $AgNO_3$) abzuhängen. Die freiwillige Zers. kann vielleicht ganz vermieden werden; ihre Geschwindigkeit ist bei 50° noch mäfsig, bei 90—100° dagegen erheblich. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 1—51. [10/12. 95.] Utrecht.) Fromm.

Ot. Sulc, *Über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd.* Die Zus. des bei der Elektrolyse von Silbernitratlsgg. an der Anode abgeschiedenen sog. Silbersuperoxyds wird von den verschiedenen Autoren, die sich mit dieser Substanz beschäftigt haben, verschieden angegeben. Nur so viel steht mit Sicherheit fest, dafs dieselbe stets Stickstoff in Form von Salpeters. enthält. Vf. hat im Anschlufs an frühere Angaben von Novák (Abhandl. d. Böhm. Akad. d. Wissensch. Prag 1892. Klasse II. Nr. 21) folgende Versuchsanordnung gewählt: Die 15%ige Silbernitratlsg. befand sich in einem Platintiegel von 25—40 ccm Inhalt. Als Anode wurde ein dünnes, kammartig zerschnittenes und dann zusammengewickeltes Platinblech benutzt. 3 bis 5 solche Tiegel wurden in den Stromkreis eingeschaltet; die Stromstärke betrug im Maximum 0,06 Amp. Als Stromquelle diente eine Batterie von Daniellelementen. Nach 3—4 Stunden mufste die Silbernitratlsg. erneuert werden, da sonst die gebildete freie S. auf das abgeschiedene Superoxyd lösend wirkt. Nach 6—8 Stunden wurde das krystallinische Superoxyd von den Anoden entfernt, kurze Zeit mit W. gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der so erhaltene Körper bildet gut ausgebildete, prachtvoll metallglänzende, beinahe schwarze Oktaëder. D. 5,65. Diese Krystalle sind an der Luft ziemlich beständig u. fangen erst nach mehreren Monaten an, sich zu zersetzen. Beim Erhitzen auf 150—160° entweicht zuerst Sauerstoff, indem die Krystalle in ein dunkelbraunes, voluminöses Pulver zerfallen, bei höherer

Temperatur (unweit der anfangenden Rotglut) entweichen rote Dämpfe, u. es bleibt zuletzt metallisches Silber zurück. W. wirkt langsam zersetzend; beim Kochen mit W. oder A. bildet sich ein Silberspiegel. Die wie oben dargestellte Substanz zeigt einen konstanten Silbergehalt von 79,90% Ag. Die Sauerstoffabgabe im ersten Zersetzungsstadium (bei vorsichtigem Erhitzen) wurde sowohl indirekt durch Bestimmung des Gewichtsverlustes, als auch direkt gasanalytisch zu 7,6—7,8% gefunden. Der Stickstoffgehalt — durch Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmt — betrug im Mittel 1,40%. Diese Werte führen auf die Formel Ag_7NO_{11}. Im ersten Zersetzungsstadium scheinen dann 5 Atome O fortzugehen, so dafs der Rückstand die Zus. $3Ag_2O.AgNO_3$ hat, was durch Analyse desselben bestätigt wurde. Vf. hat schliefslich zwei Rkk. des Silbersuperoxyds quantitativ verfolgt, nämlich die Einw. auf Ammoniak, welcher unter Stickstoffentwickelung zers. wird, und die auf Oxals., welche vollständig zu Kohlens. oxydiert wird. Bei ersterer tritt 1 Mol. des Superoxyds mit 2 Mol. NH_3 in Rk., so dafs 3 Atome O abgegeben werden:

$$2NH_3 + 3O = 3H_2O + N_2.$$

Die Verss. über die Zers. der Oxalsäure sind noch nicht abgeschlossen. Auch hier scheinen sich 3 Atome O zu beteiligen. Es scheint demnach der Sauerstoff in zweierlei Bindung im Superoxyd vorhanden zu sein, da, wie erwähnt, beim schwachen Erhitzen 5 Atome O frei werden. (Z. Anorg. Ch. **12**. 89—97. 9/5. [18/1.].) Meyer.

V. **Thomas**, *Einwirkung der Luft und des Stickstoffdioxyds auf einige Halogenverbindungen des Wismuts.* Die Unters. der Wirkung von Stickstoffdioxyd auf Wismuttrichlorid (**96**. I. 1089) wurde auf die entsprechenden Jodide und Bromide ausgedehnt. Die erhaltenen Resultate stellt Vf. in folgender Tabelle zusammen:

	Einwirkung der Luft	Einwirkung von NO_2
$BiCl_3$	BiOCl	$BiCl_3.NO_2$ dann BiOCl
$BiBr_3$	BiOBr	BiOBr
BiJ_3	BiOJ dann Bi_2O_3	Bi_2O_3
$BiCl_3$	BiOCl	BiOCl

(C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1060—62. [11/5.*].) Hesse.

Organische Chemie.

Coupin, *Eine neue fabrikmäfsige Darstellung von Chloroform* besteht in der Reduktion von Tetrachlorkohlenstoff:

$$CCl_4 + 2H = CHCl_3 + HCl.$$

Eine Mischung von 150 kg CCl_4, 200 kg H_2O, 100 kg H_2SO_4 u. 80 kg Zn wird unter Rühren erhitzt und die übergehende HCl aufgefangen. Das im App. zurückbleibende, auf der Zinksulfatlsg. schwimmende Gemisch von CCl_4 und $CHCl_3$ wird abgehoben u. durch fraktionierte Destillation getrennt. (J. Pharm. Chim. [6.] **3**. 514 bis 515. 15/5.) Hesse.

J. U. **Nef**, *Über die Einwirkung von Acylchloriden auf die Salze der Nitroparaffine.* Die vorliegende Mitteilung ist veranlafst durch die Arbeit von Hantzsch und Schulze (S. 958) und betrifft Verss. von L. W. Jones. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumnitrâthan entsteht ein in Ä. l. Öl. Diesem Öl entzieht Natriumbicarbonatlsg. Benzoës. u. *Benzoylacethydroxamsäure*, $CH_3.COH:NOCOC_6H_5$.

Diese S. ist dimorph; sie krystallisiert aus Ä. in Krystallen F. 98—99°, sie liefert, aus Ä. durch Lg. gefällt, Krystalle F. 69—70°, welche bei längerem Liegen in die ersteren übergehen. Dieselben Eigenschaften zeigt die aus Acethydroxams. u. Benzoylchlorid dargestellte Verb. — Der mit Bicarbonat behandelten äth. Lsg. entzieht NaOH Dibenzhydroxams. u. Benzoës., Prodd., welche nicht primär vorhanden sind, sondern erst durch Einw. von NaOH gebildet werden. Der nach der Behandlung mit Alkalien verbleibende Rest ist das Hauptprod. der Rk. und besteht aus einem Gemisch von *Dibenzoylacethydroxamsäure*, $CH_3.COCOC_6H_5:NOCOC_6H_5$, und von *Dibenzoylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5COCOC_6H_5:NOCOC_6H_5$. Nebenher entsteht stets eine kleine Menge *Benzoyläthylnitrolsäure*, F. 133°. — Vf. nimmt an, daſs bei der Einw. des Benzoylchlorids auf Natriumnitroäthan primär das Produkt $CH_3.CH:\underset{\overset{\cdot\cdot}{O}}{N}.OCOC_6H_5$ entsteht, welches als ein Derivat der HNO_3 schon bei 0° eine intramolekulare Oxydation erleidet und so in Benzoylacethydroxams. übergeht. — Die Einw. von Chlorkohlensäureester auf Natriumnitroäthan ist noch nicht näher studiert. Einstweilen wurde die bei dieser Rk. erwartete *Carbäthoxyacethydroxamsäure*, F. 71—72°, synthetisch dargestellt. Auch die *Carbäthoxyäthylnitrolsäure*, K_{17}. 143—144°, welche bei obiger Rk. entsteht, ist synthetisch auf anderem Wege dargestellt worden. Vf. polemisiert zum Schluſs gegen V. Meyer ohne neue Experimente. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1218—24. 11/5. [28/4.] Chicago. Kent. Chem. Univ.-Lab.) Fromm.

Fr. Fichter u. **A. Herbrand**, *Über eine neue Darstellungsweise einiger Laktone der Fettreihe.* Saytzeff, Hjelt und Hessert haben durch Reduktion von Säurechloriden, J. Wislicenus hat durch Reduktion von Phtalsäureanhydrid Laktone dargest. Vff. versuchen, Laktone der Fettreihe durch Reduktion der Anhydride zweibasischer SS. darzustellen, und verfahren wie folgt. Das betreffende Säureanhydrid, gel. in Ä., wird mit groſsen Stücken 4—5%igem Natriumamalgam versetzt u. die Lsg. mit HCl (1 : 1) unterschichtet. Die Prodd. werden ausgeäthert und nach bekannten Methoden getrennt. So erhalten Vff. aus Bernsteinsäureanhydrid das *Butyrolakton*, ferner aus Brenzweinsäureanhydrid das von Hjelt beschriebene Lakton $C_5H_8O_2$, K. 202—203°, D^{15}. 1,065. Vff. stellen die Barium-, Calcium- und Silbersalze der zugehörigen Oxys. dar u. analysieren dieselben. Die Bestimmung der Konstitution des Laktons $C_5H_8O_2$ durch Oxydation gelingt nicht, da dasselbe von HNO_3 kaum angegriffen, von Chroms. aber zu Brenzweins. zurückoxydiert wird. Durch Reduktion mit HJ und Phosphor gelingt es dagegen, das Lakton in Methyläthylessigs. (Hydrotiglins.) überzuführen, woraus hervorgeht, daſs das fragliche Lakton als *α-Methylbutyrolakton (2-Methylbutanolid-1,4)* aufzufassen ist. Die Reduktion von Glutarsäureanhydrid liefert eine Verb., welche aus alk. Fll. nicht ausgeäthert werden kann, also in wss. Lsg. nicht als Lakton existiert. Über ihr Bariumsalz von Glutars. getrennt, scheint die neue Verb. *δ*-Oxyvaleriansäure zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1192—95. 11/5. [22/4.] Basel. Bernouillanum.) Fromm.

F. Krafft und **A. Strutz**, *Über das Verhalten seifenähnlicher Substanzen gegen Wasser.* V. Die früheren Arbeiten der Vff. über diesen Gegenstand (**95**. II. 1033 u. 1034) hatten klargelegt, daſs die Na-Salze der höheren Fettss. (Palmitins., Stearins., Oleïns.) bei nicht zu geringer Konzentration (20—25%) in wss. Lsg. oberhalb ganz bestimmter Wärmegrade das Verhalten kolloidal gel. Substanzen zeigen. Die Na-Salze der niederen Fettss. zeigten dagegen unter gleichen Bedingungen ihr krystalloides Verhalten durch hydrolytische Spaltung und entsprechende Erhöhung von K. der wss. Lsg. Mittelstellung zwischen diesen beiden Endgruppen nahmen das Na-Nonylat und Laurinat ein. Weitere Verss. über K. von alkoh. Lsgg. des Oleates ergaben, daſs diese Verb. in alkoh. Lsg. den Charakter eines wahren Kolloides ein-

gebüfst hatte; W. ist demnach, wenigstens unter gewöhnlichem Druck, zur Bildung kolloidaler Seifenlsg. ebenso notwendig, wie die Seife selbst. Die allgemeinere Gültigkeit der an Seifenlösungen gemachten Wahrnehmungen ergab sich aus den entsprechenden Unterss. an Substanzen, welche zu einer Gruppe in Umkehrung des Seifentypus aus einer Base der Fettreihe und einer anorganischen S., zur anderen Gruppe sowohl aus organischer Base, als organischer Säure zusammengesetzt waren. Als Vertreter der 1. Gruppe wurden Hexadecylaminchlorhydrat, $C_{16}H_{33}NH_2.HCl$, Methylaminchlorhydrat und NH_4Cl gewählt. Die Beobachtung von K. in wss. Lsg. dieser Verbb. ergab für die niederen Glieder NH_4Cl u. $CH_3NH_2.HCl$ hydrolytische Spaltung für die Hexadecylverb., jedoch das ausgeprägte Verhalten einer Kolloidsubstanz. Ganz analog war das Resultat in der 2. Gruppe; Methylammoniumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2.NH_3CH_3$, zeigte mit h. W. vollkommen durchscheinende seifenähnliche Lsg., deren Siedepunktserhöhung so verschwindend war, wie es bei Kolloiden der Fall zu sein pflegt. Zur Auffindung kolloidartiger aromatischer Substanzen wurden vorläufig zur Orientierung einige Verss. mit reinem Rosanilin, Methylviolett u. Methylenblau ausgeführt; aus den Erhöhungen von K. der wss. Lsgg. berechneten sich für Rosanilin u. Methylviolett das doppelte, für Methylenblau das dreifache Molekulargewicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1328—34. 11/5. [28/4.] Heidelberg.) SCHMITZ-D.

T. Klobb, *Über einige neue Derivate der Cyanessigester.* Im ersten Teil dieser Arbeit wiederholt Vf. die früheren Angaben über Valerylcyanessigester (vergl. **96**. I. 587). Neu sind die Angaben der FF. 42°, resp. 21° für den Valerylcyanessigsäuremethyl-, resp. -äthylester. — Im zweiten Teile wird über die Acetonylcyanessigester berichtet (vergl. **95**. II. 917). Der Acetonylcyanessigsäureäthylester (I.) ist mit dem Propionylcyanessigsäureäthylester (II.) von HALLER isomer, aber während der letztere

I. $CH_3CO.CH_2.CH\Big<\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{CO_2C_2H_5}$ II. $CH_3.CH_2.CO.CH\Big<\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{CO_2C_2H_5}$

eine energische S. ist, ist der Acetonylcyanessigsäureäthylester ein neutraler Körper. Ähnlich verhalten sich die Phenacylcyanessigester. Die Cyanester spalten sich also in zwei Gruppen: die Ester der ersten Gruppe, bei denen die CO-Gruppe direkt mit der Gruppe $—CH\Big<\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{CO_2C_2H_5}$ verbunden ist, sind energische SS., während die Ester der zweiten Gruppe, bei denen die CO-Gruppe mit der CH-Gruppe durch ein Zwischenglied CH_2 verbunden ist, nur noch eine Na-Verb. bilden, mit Carbonaten, Oxyden und Metallen aber nicht mehr reagieren. (J. Pharm. Chim. [6.] **3**. 488—91. 15/5.) HESSE.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. VII. Kuppelung von Malonsäureestern mittels einfacher Bindungen.* Wie früher mitgeteilt, führt die Umsetzung des Natriummalonsäurediäthylesters mit Chlormalonsäurediäthylester zu dem Gebilde (I.) und nicht auch zu dem sechsbasischen Ester II.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{ccc} R.O.CO & & CO.O.R \\ H.\dot{C} & — & \dot{C}.H \\ R.O.\dot{C}O & & \dot{C}O.O.R \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{ccccc} & & R.O & & \\ R.O.CO & & \dot{C}O & & CO.O.R \\ H.\dot{C} & — & \dot{C} & — & \dot{C}.H \\ R.O.\dot{C}O & & \dot{C}O & & \dot{C}O.O.R \\ & & R.\dot{O} & & \end{array}$$

Da nun nach Vf. (**96**. I. 1058) der Chlor- und Bromessigsäureäthylester mit Mononatriummalonsäurediäthylester doppelt reagiert, indem die Gebilde (III.) r.

(IV.) resultieren, so mufste der Unterschied in den Verkettungsrkk. (II. u. IV.) aus dem durch den Zuwachs der Gruppen .CO.O.R bedingten vermehrten Kollisionen zu erklären sein.

III.	IV.
R.O.CO	R.O.CO
H.C.CH_2.CO.O.R	R.O.CO.CH_2.C.CH_2.CO.O.R
R.O.CO	R.O.CO

Hinsichtlich der „kritischen Positionen" in Verb. II. besetzen die Gruppen .O.R mehrfach die Stellen 1—5, 1—6 und 1—7.

Macht man nun R möglichst klein, indem man statt des Äthylesters den Methylester verwendet, so läfst sich der sich aus den Kollisionen 1—5 und 1—6 ergebende Verkettungswiderstand überwinden, und es bildet sich der sechsbasische Ester.

Vf. führte die Verss. mit den gebromten Estern aus. Bei der Einw. von 4,6 g Natrium, 50 g Äthylalkohol, 32 g Malondiäthylester und 48 g Brommalondiäthylester wurde die Rk. unter lebhafter Wärmeentw. sofort neutral, und es resultierten als Hauptprod. *Acetylentetracarbonsäureester* (F. 76°), neben Dicarbintetracarbonsäureester (F. 56°). Die 14. Fraktion (Menge: 1,7 g; K. 230—240°) enthielt möglicherweise den sechsbasischen Ester $C_{21}H_{32}O_{12}$, dessen Menge war aber jedenfalls äufserst gering.

Natrium (11,5 g), Methylalkohol (120 g), Malonsäuredimethylester (66 g) u. Brommalonsäuredimethylester (106 g) ergaben bei der sofort neutral werdenden Reaktion Malonsäuredimethylester, *Acetylen-* (Äthan-) *-tetracarbonsäuretetramethylester* (F. 125 bis 130°, Nadeln aus Methylalkohol; F. der reinen Verb. 136°) und den gesuchten sechsbasischen Ester, den *Pentandisäure-2.3.3.4-tetramethylsäurehexametylester* (V.) (F. 136°; K. 250—255° bei 26 mm; wl. in den meisten k. Lösungsmitteln).

V.

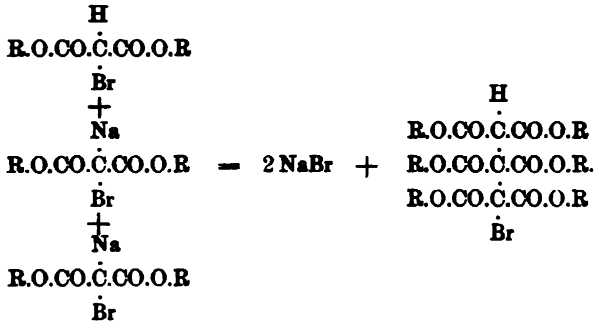
CO.O.CH_3
(CH_3O.CO)$_2$HC.C ——— CH(CO.O.CH_3)$_2$
CO.O.CH_3

Es lassen demnach die in den kritischen Positionen befindlichen Methylgruppen die Verkettung zu, was bei den Äthylgruppen nicht der Fall ist. Mit letzterem Ester ist möglicherweise die von N. Zelinsky und A. Porchunow aus Tetrachlorkohlenstoff und Natriummalonsäuredimethylester gewonnene Verb. HO.C : [CH(CO_2.CH_3)$_2$]$_3$ (**96**. I. 93) identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1276—80. 11/5. [27/4.] Riga. Lab. d. Polytechn.) Wachter.

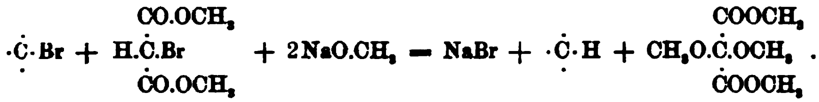
C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. VIII. Kuppelung von Malonsäuredimethylestern mittels doppelter Bindung.* Der *Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester* (I.) (Butendisäure-2.3-dimethylsäuretetramethylester) ist noch nicht bekannt.

I.	II.
	H
CH_3O.CO.C.CO.OCH_3	CH_3O.CO.C.CO.OCH_3
CH_3O.CO.C.CO.OCH_3	CH_3O.CO.C.CO.OCH_3
	CH_3O.CO.C.CO.OCH_3
	H

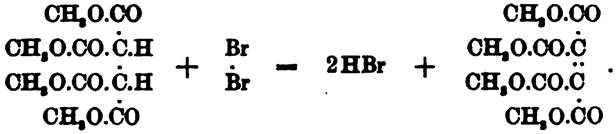
Bei dem Vers., denselben entsprechend dem Äthylester (M. Conrad und M. Guthzeit) aus Natrium, Methylalkohol und Brommalonsäuredimethylester darzustellen, wurde unter sofortiger Neutralisation neben dem gesuchten Methylester (I.) hauptsächlich der sechsbasische Ester, der *Pentandisäure-2,3,3,4-tetramethylsäurehexamethylester* (II.), erhalten. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit der Thatsache (s. vorige Abhandlung), daſs Methylgruppen bei Kollisionen in kritischen Positionen weniger hindernd auf die Verkettung wirken, als Äthylgruppen; es konnte sich daher statt des ungesättigten Gebildes (I.) durch nochmalige Addition nascenten Malonesters das gesättigte Derivat (II.) bilden. Der Bildungsvorgang des Esters (II.) läſst sich folgendermaſsen darstellen:



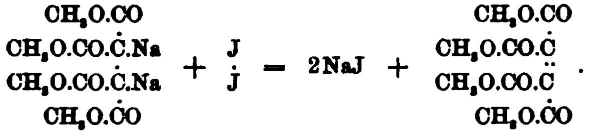
Das letztere Gebilde tauscht dann das Bromatom gegen ein Wasserstoffatom des Monobrommalonesters unter Mitwirkung des Natriummethylates in wahrscheinlich folgender Weise ein:



Der ungesättigte Ester (I.), $C_{10}H_{12}O_8$ (F. 121°, glänzende Blättchen mittels Ä.; Nadeln aus Methylalkohol), wurde in reinem Zustande aus dem Acetylentetracarbonsäureester (F. 136°; siehe vorige Abhandlung) mittels Brom bei 190° nach folgender Gleichung erhalten:



Derselbe Ester (F. 121°) entsteht auch aus dem Acetylentetracarbonsäuremethylester mittels Natrium in Methylalkohollsg. und Jod:



Durch Eintragen von Jod (50 g) in Malonsäuredimethylester (26 g), welcher vorher mit einer Lsg. von Natrium (9,2 g) in Methylalkohol (92 g) versetzt war, entstand in geringerer Menge nach der Gleichung (R = CH_3):

$$2\ \begin{array}{c}RO.CO\\ | \\ CNa_2\\ | \\ RO.CO\end{array} + 2J_2 = 4NaJ + \begin{array}{c}RO.CO\ \ CO.OR\\ C : C\\ RO.CO\ \ CO.OR\end{array}$$

der *Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester*, $C_{10}H_{12}O_8$ (F. 121°, Prismen aus Methylalkohol mittels Lg.). In der Hauptsache verläuft der Prozeſs unter Verkettung dreier Maloneesterreste:

$$2\ \begin{array}{c}CH_3O.CO\\ H.C.Na\\ CH_3O.CO\end{array} + 2J_2 + \begin{array}{c}CO.OCH_3\\ Na.C.Na\\ CO.OCH_3\end{array} = 4NaJ + \begin{array}{c}OCH_3\\ CH_3O.CO\ \ CO\ \ CO.OCH_3\\ HC—C—CH\\ CH_3O.CO\ \ CO\ \ CO.OCH_3\\ OCH_3\end{array}.$$

Die Umsetzung zwischen Chlormalonsäuredimethylester und Natriummethylat verlief wesentlich anders, als jene bei Anwendung des Brommalonsäuredimethylesters, indem das Chlor hier viel träger reagiert, und in hohem Grade Verseifung eintritt.

Das resultierende Estergemisch (F. 105—120°) ergab bei der Verseifung mit Salzs.: Fumars. und Bernsteins. (vorwiegend), so daſs in demselben Acetylentetracarbonsäureester und Dicarbintetracarbonsäureester vorlagen:

$$2\ \begin{array}{c}CH_3O.CO\\ H.C.Cl\\ CH_3O.CO\end{array} + 2NaOCH_3 + \begin{array}{c}COOCH_3\\ Cl.C.Na\\ COOCH_3\end{array} =$$

$$3NaCl + \begin{array}{c}CH_3O.CO\ \ \ COOCH_3\\ H.C——C.H\\ CH_3O.CO\ \ \ COOCH_3\end{array} + \begin{array}{c}CO.OCH_3\\ CH_3O.C.OCH_3\ [?]\\ CO.OCH_3\end{array}$$

$$2\ \begin{array}{c}CH_3O.CO\\ H.C.Cl\\ CH_3O.CO\end{array} + 2NaOCH_3 = 2NaCl + 2CH_3OH + \begin{array}{c}CH_3O.CO\ \ CO.OCH_3\\ C{=\!=}C\\ CH_3O.CO\ \ CO.OCH_3\end{array}$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1280—86. 11/5. [27/4.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.)

WACHTER.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. IX. Kuppelung von Malonsäurediäthylester mittels doppelter Bindung.* Bei den Verss. in der Äthylreihe wurde weder bei Anwendung des Chlor-, noch des Bromderivates der sechsbasische Ester (I.) erhalten, so daſs im Gegensatz zu der Methylreihe (siehe vorige Abhandlung)

I.

$$(C_2H_5OCO)_2 : CH \cdot \begin{array}{c}COOC_2H_5\\ C\\ COOC_2H_5\end{array} \cdot CH : (COOC_2H_5)_2$$

der „räumliche Faktor“ bei der Kombination von sechs Äthylgruppen bereits ausschlaggebend ist und die sonst beobachtete günstigere Wirkung des Bromderivates gegenüber dem Chlorderivate paralysiert. Es kommt daher hier nur die Verkuppelung:

$$2(C_2H_5O\cdot CO)_2CHCl + 2NaOC_2H_5 = 2NaCl + 2C_2H_6O + (C_2H_5OCO)_2 : C : C : (COOC_2H_5)_2$$

in Betracht.

Nach den Gebilden:

```
        II.                          III.
4   3   2 3    4            5 4   3   2 3    4 5
C·O·CO·C·CO·O·C             C·C·O·CO·C·CO·O·C·C
        +                            +
3   2   1 2    3            4 3   2   1 2    3 4
C·O·CO·C·CO·O·C             C·C·O·CO·C·CO·O·C·C
        +                            +
C·O·CO·C·CO·O·C             C·C·O·CO·C·CO·O·C·C
4   3   2 3    4            5 4   3   2 3    4 5
```

zeigt der nicht entstehende Hexaäthylester (III.) in bezug auf die Verkettungsstellen (+) dem sich leicht bildenden Hexamethylester (II.) gegenüber mehrfache Besetzung der „kritischen" Positionen 1 und 5. Auch das Schema II. zeigt Kollisionen, denn verschiedene mit 3 bezeichnete Kohlenstoffatome haben unter sich die Positionen 1 bis 5. Daher vermag der Chlorester weder in der Methyl- noch in der Äthylreihe die Verkettungswiderstände zu überwinden, wohl aber der Bromester; dieser jedoch nur in der Methylkombination.

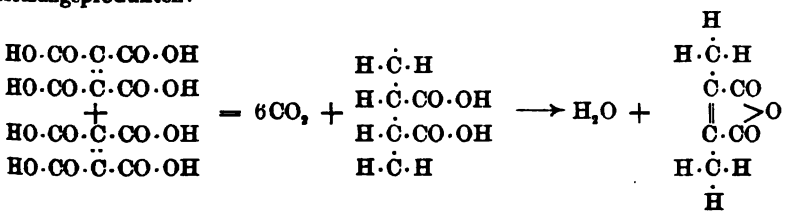
Chlormalonsäurediäthylester und Natriumäthylat ergaben Dicarbintetracarbonsäureester (F. 56°), geringe Mengen von Acetylentetracarbonsäureester und äthoxylierte Verbb.

Brommalonsäurediäthylester und Natriumäthylat lieferten neben äthoxylierten Verbb. einen fast gar nicht durch Acetylentetrabonsäureester verunreinigten Dicarbintetracarbonsäureester. Bei dem Versuche, letztere mittels Phenylhydrazin zu trennen, zeigte es sich, daſs hierbei aus beiden Estern dieselbe Verb. $(C_6H_5NH.NHCO)_2 : CH.CH : (CONH.NH.C_6H_5)_2$ entsteht.

In einem Anhang berichtet Vf. über die von M. Siemaszko studierte *Dicarbintetracarbonbutendisäuredimethylsäure* (IV.), $C_8H_4O_8 + 1{,}5H_2O$ (Zers. 163—164° unter Gasentw.; schneeweiſse, schiefwinklige, vierseitige Tafeln aus Ä.; vierseitige, schiefwinklige Prismen aus W.). Dieselbe wurde aus dem Verseifungsprod. des Dicarbintetracarbonsäureesters (M. Conrad und M. Guthzeit) dargestellt, lieferte das *Kaliumsalz*, $K_4C_8O_8 + 2H_2O$ (sechsseitige Tafeln), das *Zinksalz*, $Zn_2C_8O_8 + 4{,}5H_2O$, und zersetzte sich beim langsamen Erh. in Kohlendioxyd und Fumarsäure:

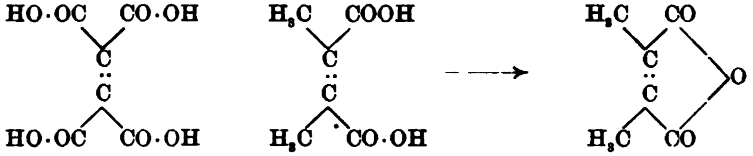
$$\frac{HO\cdot CO\cdot \ddot{C}\cdot COOH}{HO\cdot CO\cdot \ddot{C}\cdot COOH} = CO_2 + \frac{H\cdot C\cdot COOH}{HO\cdot CO\cdot \ddot{C}\cdot H} + CO_2,$$

beim raschen Erhitzen und namentlich beim Destillieren unter Auftreten von Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleïnsäureanhydrid neben dunklen, nicht flüchtigen Zersetzungsprodukten:



Die neue Säure (IV.) besitzt im Gegensatz zu ihrem Spaltungsprod., der hypothetischen Dimethylmaleïnsäure (V.) keine Neigung zur Anhydrisierung, sondern

IV. V.

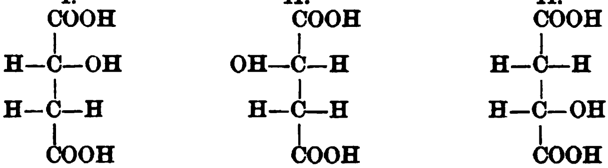


bindet sogar **Wasser**, was sich aus räumlichen Verhältnissen erklären läfst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 1286—93. 11/5. [27/4.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

Thomas Purdie und **Sidney Williamson**, *Ester der optisch aktiven Apfel- und Milchsäuren.* WALKER (**95.** II. 812) hat gezeigt, dafs die aus den Silbersalzen der aktiven Milchss. durch Umsetzung mit Alkyljodiden dargestellten Ester eine weit gröfsere Drehung besitzen, als die entsprechenden Ester, die durch die Einw. von Mineralsäuren auf ein Gemisch der SS. mit dem A. dargestellt werden. Eine analoge Erscheinung beobachteten die Vff. bei den Estern der aktiven Äpfelss.; auch hier drehen die aus den Silbersalzen dargestellten Ester stärker. Dagegen haben die nach beiden Methoden dargestellten Acetyläpfelsäureäthylester nahezu dieselbe Drehung, und gleiches gilt für die Acetylmilchsäureäthylester. Die Äthyläther der Äpfel- und Milchs., die unter der Einw. von Mineralss. dargestellt worden waren, wurden auf die Ggw. von racemischen Verbb. geprüft; die Menge genügte nicht, um die geringe Aktivität zu deuten. Dieser Umstand und die Thatsache, dafs die mit Hilfe von Mineralss. durch verschiedene Beobachter dargestellten Ester das gleiche konstante Drehungsvermögen zeigten, sowie die Gleichheit im Drehungsvermögen der nach beiden Methoden dargestellten Acidylverbb., sprechen dagegen, dafs die Racemisierung durch die Mineralss. die Ursache der geringeren Drehung der auf diesem Wege dargestellten Ester ist. — Als der aus Zinklaktat dargestellte linksdrehende Milchsäureäthylester in rechtsdrehenden Chlorpropionsäureäthylester umgewandelt und aus diesem wieder Zinklaktat gewonnen wurde, zeigte sich, dafs das Zinklaktat entgegengesetzt drehte, als das als Ausgangsprod. benutzte Zinklaktat. Unter dem Einflufs des Phosphorpentachlorids ist also, ebenso wie nach WALDEN (**96.** I. 466), bei den Äpfelss. eine Umkehrung der Drehung eingetreten. (London Chem. Soc. [23/4.]; Chem. News **73.** 229. 15/5.) BODLÄNDER.

Chr. Winther, *Optisches Verhalten der Äpfelsäure.* In dieser Abhandlung giebt Vf. zunächst eine Übersicht über das Verhältnis, in dem die Äpfelsäure und die Malate zum Gesetz von OUDEMANS steht. — Demnächst bespricht er die Unterss. NASINI's und GENNARI's über die *Rotationsdispersion der Äpfelsäure* und zeigt, wie man die zwei von diesen Forschern angenommenen aktiven Bestandteile bestimmen kann, indem man unter Berücksichtigung des unsymmetrischen Baues der Äpfels. zwei aktive Ionen in der Lsg. annimmt. Die Äpfels. ist ja, wie alle Dicarbonsäuren, zuerst als eine Monocarbons. dissociiert. Endlich versuchte er, u. dies ist das Haupt-

I. II. II.



ziel der Abhandlung, eine Deutung der von WALDEN ausgeführten Umwandlung der beiden aktiven Äpfelss. ineinander zu geben. Er benutzt hierzu die Formeln I. und

II. der beiden aktiven Säuren. Wird II. umgedreht, erhält man III., und man sieht alsbald, dafs die genannte Umwandlung nur in einem Rücken des Hydroxyls besteht. Die zwei Carboxylgruppen sind in bezug auf Stärke nicht einander gleich, und ihre Stärkedifferenz wird eben durch die Anwesenheit des Hydroxyls bedingt.

Hat diese letztgenannte Gruppe nun eine starke intramolekulare Anziehung zu Carboxyl, während das in Brombernsteins. anwesende Bromatom abstofsend auf Carboxyl wirkt, dann kann man sich die Umwandlung folgendermafsen verdeutlichen: Es wird momentan W. abgespalten und gleich Bromwasserstoff addiert. Das Brom wird sich dann, den obigen Ausführungen gemäfs, nicht an der Stelle lagern, wo die Hydroxylgruppe vorher lag, d. h. die Umwandlung ist geschehen. Ein Mittel, diese Abspaltung und Addition zu bewerkstelligen, ist eben das von Walden benutzte Phosphorpentabromid, wie leicht einzusehen ist. Nach dieser Auffassung mufs eine solche Umwandlung bei allen Verbb. erwartet werden, die der Äpfels. analog gebaut wird, also z. B. *Asparaginsäure* (unter Abspaltung von NH_3), *Äthoxybernsteinsäure* und analog (Abspaltung von A.), Propylendiamin (**96**. I. 131) etc. (Nyt Tidsskrift for Fysik og Kemi **1896**. 122—31. Kopenhagen. 17/5.; Sep. v. Vf.) Arendt.

C. A. Lobry de Bruyn u. **F. H. van Leent**, *Ammoniakderivate der Mannose, Sorbose und Galaktose* (vgl. **95**. II. 1118). Mannose und NH_3 in methylalkoh. Lsg. geben auch nach Wochen keinen Nd. Durch Zusatz von trockenem Ä. wird aber eine amorphe, bald krystallin werdende Verb., F. 158°, gefällt, welche entstanden ist aus zwei Molekülen Mannose und einem Molekül NH_3 unter Austritt von H_2O. Die neue Verb. zeigt $[\alpha]_D = -28° 3''$. — Sorbose löst sich nur schwer in methylalkoh. NH_3, und die Lsg. giebt nach mehreren Wochen nach Zusatz von trockenem Ä. Krystalle von *Sorbosamin*, welches sehr unbeständig ist. — Galaktosamin verliert beim Kochen mit Methylalkohol die Hälfte seines Ammoniaks, u. die übrigbleibende, sehr hygroskopische krystalline Verbindung hat die Zus. des Ammoniumderivates der Mannose und zeigt $[\alpha]_D = +22°$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 81—83. Amsterdam. März. Marine-Lab.) Fromm.

C. A. Lobry de Bruyn u. **W. Alberda van Ekenstein**, *Einwirkung von Alkalien auf die Zuckerarten. III. Umwandlung der Zuckerarten unter dem Einflufs von Bleihydroxyd* (vgl. **95**. II. 1119). Die vorliegende Mitteilung ist veranlafst durch die Arbeit von H. Svoboda (vgl. **96**. I. 772). Vff. glauben im Gegensatz zu Svoboda, dafs die Zucker durch die stark alk. Eigenschaften des basischen Bleiacetats nicht zerstört, sondern nur umgewandelt werden. Die Vorteile, welche sich Vff. von der Verwendung des Bleihydroxyds an Stelle des Alkalis oder des Kalkes versprechen, erweisen sich als illusorisch. Zwar wird die Glucose in Mannose umgewandelt, aber Fruktose entsteht nicht und wird auch nicht weiter verwandelt. Milchzucker und Maltose werden ebenso wie durch Alkali auch durch Bleihydroxyd verwandelt. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 92—96. Amsterdam, März.) Fromm.

W. Alberda van Ekenstein und **C. A. Lobry de Bruyn**, *Über einige neue Hydrazone der Zucker; die Naphtylhydrazone und die alkylierten Phenylhydrazone (methyl-, äthyl-, amyl-, allyl- und benzyl-).* I. Vff. untersuchten die verschiedenen Hydrazine auf ihre Verwendbarkeit zur Isolierung von Zuckerarten und versprechen, die ausführlichen Daten in einer folgenden Arbeit zu geben. Methylphenylhydrazin kann vorteilhaft zur Isolierung der Galaktose verwendet werden. Zur Trennung der Glucose von der Fruktose sind Benzyl- und Naphtylhydrazin dem Benzhydrazid vorzuziehen. Die Melibiose von Scheibler und Mittelmeier giebt ein in W. unl. Allylphenylhydrazon; letzteres durch Benzaldehyd zerlegt, lieferte einen krystallisierten Zucker, welcher wahrscheinlich reine Melibiose ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 97—99. Amsterdam 7. IV.) Fromm.

C. F. Cross, E. J. Bevan und **Claud Smith**, *Die Konstitution der Cellulosen des Getreides.* In Fortführung der (**94.** I. 23. 1080. **95.** I. 742. 1166. **95.** II. 832. 1129) mitgeteilten Untersuchungen fanden die Vff., daſs sich die Cellulose der Getreidearten in zwei Bestandteile zerlegen läſst, einen Furfurol bildenden u. normale Cellulose. Die Spaltung erfolgt entweder durch Behandlung der Cellulose in der Kälte mit einer Schwefels., deren Zus. den Formeln $H_2SO_4.2H_2O$ bis $H_2SO_4.3H_2O$ entspricht, Verdünnung und Ausscheidung von der dadurch gefällten Cellulose, wobei das Furfuroïd in Lsg. bleibt, oder durch Erhitzung mit 1—2%ig. Schwefelsäure unter 1—9 Atm. Druck. Bei einer 15 Min. andauernden Erhitzung unter 3 Atmosphären Druck erhält man das Furfuroïd, resp. dessen l. Spaltungsprodd. in „quantitativer" Ausbeute. Es wurden die Zus. der l. Prodd., ihr Reduktionsvermögen, die Furfuralausbeute, die Menge, Zus. und die Eigenschaften der Osazone, sowie die Oxydationsprodd. untersucht, und daraus wird gefolgert, daſs das Furfuroïd ein *Pentosenmonoformal* der Formel $C_5H_8O_3<^{O}_{O}>CH_2$ ist. Diese Verb. hat die Zus. einer normalen Cellulose u. entsteht vielleicht aus dieser durch Sauerstoffwanderung innerhalb des Moleküls, wobei das Formaldehyd nicht abgespalten wird, sondern mit der gleichzeitig entstandenen Pentose vereinigt bleibt. (London Chem. Soc. [23/4*.]; Chem. News **73.** 228. 15/3.) Bodländer.

Marcel Delépine, *Über eine neue Trennungsmethode der Methylamine.* Bei der Darst. der Amine durch Einw. von NH_3 auf Mineralsäureester entsteht nicht ein einziges Amin, sondern im allgemeinen die Salze der vier von der Theorie vorhergesehenen Amine nach der Gleichung:

$$nRX + nNH_3 = NH_{4-n}R_nX + (n-1)NH_4X,$$

wobei n von 1—4 wechselt. Zur Trennung der Amine benutzt der Vf. eine Methode, welche auf der Thatsache beruht, daſs der Formaldehyd mit Methylamin eine Verb. $(CH_2{=}N.CH_3)_3$, K. 166°, mit Dimethylamin die Verb. $CH_2<^{OH}_{N(CH_3)_2}$ und $CH_2[N.(CH_3)_2]_2$, K. 80—85°, u. mit Trimethylamin keine Verb. eingeht. Die Verbb. können also durch fraktionierte Dest. getrennt werden. Zur Regenerierung der Amine aus den Verbb. werden dieselben mit A. und HCl gekocht, das Amin verbindet sich mit der S., u. der Formaldehyd giebt mit dem A. das entspr. Acetal nach der Gleichung:

$$CH_2{=}N.CH_3 + HCl + 2C_2H_5OH = CH_3NH_2.HCl + CH_2(OC_2H_5)_2.$$

Auf diese Weise werden die sekundären Rkk. des Formaldehyds mit den Chlorhydraten des Mono- und Dimethylamins vermieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122.** 1064—66. [11/5.*].) Hesse.

Arthur Lachman, *Über die Existenz des Pentaäthylstickstoffs.* Da kein theoretischer Grund dagegen zu sprechen schien, daſs sich fünfwertiger Stickstoff auch mit fünf unter sich gleichartigen Radikalen, nicht nur mit solchen von entgegengesetztem chemischen Charakter verbinden könne, versuchte der Vf., Stickstoffpentäthyl $N(C_2H_5)_5$ durch die Einw. von Zinkäthyl auf Tetraäthylammoniumjodid darzustellen. Die Substanzen reagieren miteinander in äth. Lsg. nach sehr langem Stehen; gieſst man sie dann in W., so scheidet sich Zinkhydroxyd aus, u. die Lsg. hat stark. alk. Rk. Sie wird schnell gelb, und es scheidet sich ein roter krystallinischer Nd. aus, der die Zus. u. die Eigenschaften des *Tetraäthylammoniumtrijodids* besitzt. Welcher Verb. die alk. Rk. der wss. Lsg. zukommt, und durch welche Umsetzung das Tetraäthylammoniumtrijodid entstanden ist, konnte der Vf. nicht aufklären. Bei der Einw. von Zinkäthyl auf Triäthylamindibromid entsteht gleichfalls kein Stickstoffpentäthyl, sondern es erfolgt die Rk.:

$$(C_2H_5)_3NBr_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_3N + C_2H_5Br + Zn(C_2H_5)Br.$$

Ein Versuch, durch die Einw. von Zinkäthyl auf Phenyljodidchlorid, $C_6H_5JCl_2$, das Chlorid einer semialiphatischen Jodoniumbase, $\frac{C_6H_5}{C_2H_5}>JCl$, darzustellen, schlug gleichfalls fehl. Es entstanden nur Jodphenyl, Äthylchlorid, Zinkchlorid und Zinkoxychlorid. (Amer. Chem. J. 18. 372—75. Ann. Arbor. Mich.) Bodländer.

A. P. N. Franchimont, *Die Einwirkung der Salpetersäure auf Mono- und Dimethylamide.* Durch seine bisherigen Studien hat Vf. ermittelt, daſs man vier verschiedene Arten der Einw. von HNO_3 auf die Methylamide unterscheiden kann.

1. Weder Mono- noch Dimethylamide werden angegriffen; Beispiele hierfür sind die Amide der Nitrobenzoësäure, die Methyl- und Äthylester der Mono- und Dimethyloxams. und vielleicht auch die Amide der Trichloressigsäure.

2. Das Monomethylamid giebt Stickoxyd, Methylnitrat und die freie S., während das Dimethylamid Dimethylnitramin und S. liefert; Beispiele: die Methylamide der Essigs., Trimethylessigs., Heptyls., Bernsteins., Dimethylmalons., Aminoameisens. etc. Die Entw. von Stickoxyd bei den Rkk. mit den Monomethylamiden ist Beweis für die Entstehung eines in Ggw. von HNO_3 unbeständigen nitrierten Derivates.

3. Das Monomethylamid giebt ein beständigeres nitriertes Derivat, während das Dimethylamid Dimethylnitramin u. S. bildet; Beispiele: die Methylamide der Phenyl- und Äthylsulfonsäure und der Schwefelsäure.

4. Das Monomethylamid liefert ein nitriertes Derivat, während beim Dimethylamid eine der Methylgruppen wegoxydiert und durch NO_2 ersetzt wird. Auf diese Art entsteht aus den verschieden methylierten Verbb. dasselbe nitrierte Prod.; Beispiele: die Methylamide der Pikrins., der Dinitrokresole und des Dinitro-m-kresols, ferner die Methyl- und Äthyläther der Mono- und Dimethylaminoameisens. — In allen diesen Verss. wechselt nur das Säureradikal, der übrige Rest bleibt stets derselbe. Die verschiedenen Säureradikale zeigen demnach in ihrem Verhalten gegen HNO_3 Differenzen, welche sich aus den obigen Verss. ergeben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 15. 61—65.) Fromm.

H. Schmidtmann, *Über einige Derivate des Malonitrils.* Gleiche Moleküle Malonitril und Hydroxylaminchlorhydrat in absol. A. reagieren in Ggw. von Kaliumdicarbonat nach der Gleichung:

$$CH_2:(CN)_2 + NH_2(OH).HCl + KHCO_3 =$$
$$CO_2 + H_2O + KCl + CN.CH_2.C{<}^{NH_2}_{NOH}$$

unter Bildung von *Cyanäthenylamidoxim*, F. 124—127°, ll. in w. W., absol. A., wl. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in Lg., ll. in Basen und SS., liefert eine Acetylverb., F. 142°, und eine Benzoylverb., F. 184—192°. Werden bei der obigen Rk. 2 Mol. Hydroxylamin verwendet, so entsteht *Malonendiamidoxim*, $CH_2:\left(C{<}^{NH_2}_{NOH}\right)_2$, F. 163—167°, dessen Diacetylverb., F. 153—159°, durch längeres Erhitzen in *Malonendiazoximdiäthenyl*, $CH_2:\left(C{<}^{N}_{NO}{>}C.CH_3\right)_2$, F. 99°, übergeht. Analog verwandelt sich die Dibenzoylverb., F. 183—185°, durch Kochen mit NaOH in *Malonendiazoximdibenzenyl*, F. 175°. — Durch Versetzen der konz. alkoh. Lsg. des Malonitrils mit der berechneten Menge Natriumäthylat erhält man das Mononatriumsalz, $CNaH.(CN)_2$, das Dinatriumsalz wurde nicht rein erhalten. Wird in die eisgekühlte Lsg. von 1 Mol. Malonitril und 2 Mol. Natrium in absol. A. Chlorcyan geleitet, so entsteht Natriumcyanoform, C_4NaN_3, ll. in W. und sd. absol. A., unl. in Ä., Chlf. und Bzl. Durch Silbernitrat wird die Natriumverb. in *Silbercyanoform*, unl. in HNO_3 und H_2SO_4, l. in NH_3 und KCN, übergeführt. Wird die wss. schwefelsaure Lsg. des Natrium-

cyanoforms mit Ä. geschüttelt, so geht freies Cyanoform in den Ä. über, aus welchem es sich beim Konzentrieren erst als Öl und dann, wahrscheinlich polymerisiert, in Form von Krystallen ausscheidet. Alkohole fällen aus der äth. Lsg. des Cyanoforms Verbb. des Cyanoforms mit dem betreffenden Alkohol, in welchem der Alkohol nicht als Krystallalkohol fungiert. Die Verb. $CH(CN)_3 + C_2H_6O$ schm. bei 219—220° u. wird durch alkoh. NaOH in Natriumcyanoform übergeführt. Die Verb. mit Methylalkohol schm. bei 214—215°, die mit Amylalkohol bildet seidenglänzende Blättchen. Aus Malonitril, KOH und Diazobenzolnitrat entsteht *Phenylhydrazonmesoxalsäurenitril*, $(CN)_2C:N.NH.C_6H_5$, F. 130—144°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1168—75. 11/5. [9/4.] Berlin. I. Univ.-Lab.) FROMM.

Augustus E. Dixon, *Halogenadditionsprodukte substituierter Thiosinnamine*. Das von MALY aus Brom und Allylthioharnstoff dargestellte „Thiosinnamindibromid" ist, wie der Vf. (**96**. I. 472) gezeigt hat, in Wirklichkeit das Hydrobromid eines Penthiazolins der wahrscheinlichen Formel $CHBr<{CH_2.S \atop CH_2.N}>C.NH_2$ und ist identisch mit der durch Kombinierung von Dibrompropylthiocarbimid mit Ammoniak erhaltenen Substanz. Das Thiocarbimid vereinigt sich leicht mit primären u. sekundären Aminen unter Bildung analoger Verbb. Bei den Versuchen, diese Verbb. auch aus Brom u. substituierten Allylthiocarbimiden darzustellen, gelang es bisher nur, die o-Tolylverb. zu erhalten. Inzwischen hat GADAMER (**96**. I. 303. 473) gezeigt, daſs die Additionsverbb. leicht aus substituierten Allylthiocarbimiden zu gewinnen sind, die Gruppen der Fettreihe enthalten. GADAMER's „*Methylallylthiocarbamiddibromid*", $C_5H_{10}N_2S.Br_2$, ist in Wirklichkeit das bromwasserstoffsaure Salz einer Base $C_5H_9N_2SBr$, die durch Behandlung der wss. Lsg. mit Alkali frei gemacht wird. Dasselbe Salz entsteht auch bei der Vermischung alkoh. Lsgg. von Dibrompropylthiocarbimid mit Methylamin. Der Vf. betrachtet die Base als *μ-Methyl-γ-brompenthiazolin* (I.). Das von

I. $CHBr<{CH_2.S \atop CH_2.N}>C.NH.CH_3$ II. $CHBr<{CH_2.S \atop CH_2.N}>C.N(CH_3)_2$.

GADAMER aus dem Körper $CSN_2H(CH_3)_2C_3H_5$ und Brom dargestellte „Dimethylallylthiocarbamiddibromid" ist wahrscheinlich das bromwasserstoffsaure Salz eines dimethylierten Penthiazolins (II.). (London Chem. Soc. [23/4*.]; Chem. News **73**. 229—30. 15/5.) BODLÄNDER.

Augustus E. Dixon, *Acidylierte Thiocarbimide, Thioharnstoffe und Harnstoffe*. Die von DIXON und DORAN (**95**. II. 159. 201) angegebene Methode zur Darst. von Acidylthiocarbimiden durch Erhitzung der entsprechenden Säurechloride in wasserfreiem Bzl. mit Rhodanblei wurde auf die Chloride der Propions., Isobutters. und Phenylessigs. angewandt, wobei 90—100% der theoretischen Ausbeute an den Acidylthiocarbimiden erhalten wurden. Die Prodd. haben hellgelbe Farbe, einen charakteristischen, stechenden Geruch und werden durch Erhitzung mit W. unter Bildung von Rhodanwasserstoff zersetzt. Sie werden durch Erwärmung mit ammoniakalischer Silberlsg. oder alk. Bleilsg. entschwefelt und vereinigen sich leicht mit primären und sekundären Aminen unter Bildung von acidylierten Thiocarbimiden oder Thioharnstoffen. Die ersteren lösen sich leicht in verd. wss. Alkalilsgg. unter Ersatz des Säurerestes durch Wasserstoff. Bei Behandlung mit Silbernitrat in kochender alkoh. Lsg. vertauschen sie den Schwefel gegen Sauerstoff und geben die entsprechenden acidylierten Harnstoffe.

Es werden folgende Verbb. beschrieben: *a-b-Propionylphenylthiocarbamid*, $C_2H_5.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$, glänzende, farblose Prismen, F. 129—130° ohne Zers. Mit Silbernitrat entsteht die Verb. $C_2H_5.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$, welche identisch ist mit

der von KÜHN aus Phenylisocyanat u. Propionamid dargestellten Verb. a-b-Propionyl-o-tolylthiocarbamid bildet haarförmige Nadeln, F. 143—144°; die m-Verb. bildet lange, glasglänzende Prismen, F. 86—87°, die p-Verb. weiſse Nadeln, F. 127,5—128,5°.

n-Propionyl-v-methylphenylthioharnstoff, C_2H_5.CO.N : C(SH)N(CH_3)(C_6H_5), groſse, glasglänzende Prismen, F. 68—69°; die entsprechende Benzylverb. bildet dicke, bei 102—103° schm. Prismen. *α-Propionyl-β-phenylthiosemicarbazid*, C_2H_5.CO.NH.CS.NH.NH.C_6H_5, aus Propionylthiocarbimid und Phenylhydrazin, bildet Krusten von glänzenden, weiſsen Prismen, F. 155—156°.

a-b-Isobutyrylphenylthiocarbamid, $(CH_3)_2$CH.CO.NH.CS.NH.C_6H_5, groſse, farbl. Prismen, F. 128,5—129,5°, giebt mit Silbernitrat den Harnstoff $(CH_3)_2$CH.CO.NH.CO.NH.C_6H_5, der mit dem von PINNER aus Butenyldiphenyldiureïd und Essigsäure erhaltenen Imidoäther identisch ist. a-b-Isobutyryl-o-tolylthiocarbamid bildet kurze, weiſse Nadeln, F. 136—137°, u. giebt mit Silbernitrat den entsprechenden Harnstoff, welcher in langen, seidenartigen, biegsamen Nadeln, F. 134—135° krystallisiert. Das p-Thiocarbamid bildet groſse, eisartige Prismen, F. 134—135°, u. geht in einen Harnstoff über, der aus A. in glänzenden Nadeln, F. 137—138°, krystallisiert. *a-b-Isobutyryl-α-naphtylthiocarbamid* bildet dünne, bei 167,5—168,5° schm. Nadeln.

Phenacetylthiocarbimid, C_6H_5.CH_2.CO.NCS, hat einen schwachen, die Augen nur wenig reizenden Geruch und geht durch Kombinierung mit Anilin in *a-b-Phenacetylphenylthiocarbamid*, C_6H_5.CH_2.CO.NH.CS.NH.C_6H_5, über, glänzende, weiſse Prismen, F. 109—110°; der entsprechende Harnstoff bildet dünne, weiſse, bei 168—169° schm. Nadeln. a-b-Phenacetyl-o-tolylthiocarbamid, glasglänzende Prismen, F. 149—150°, giebt, mit Silbernitrat behandelt, den entsprechenden, in seidenartigen, biegsamen Nadeln krystallisierenden, bei 161,5—162° schm. Harnstoff. Das p-Thiocarbamid krystallisiert aus A. in glänzenden, rhombischen Tafeln, F. 150—151°, u. giebt einen Harnstoff, der haarförmige, bei 189—189,5° schm. Nadeln bildet. n-Phenacetyl-v-phenylbenzylthioharnstoff, C_6H_5.CH_2.CO.N : C(SH).N(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5), krystallisiert in mkr. Prismen und schm. bei 127,5—128,5°.

Die sämtlichen hier aufgezählten Verbb. sind unl. oder swl. in W. Die disubstituierten Thiocarbamide werden sämtlich durch Erwärmung mit alk. Bleitartrat oder durch Behandlung mit Silbernitrat in der Kälte entschwefelt, während die trisubstituierten Thiocarbamide unter diesen Bedingungen ihren Schwefel nicht abgeben. — Verss. mit Hilfe von Blei- oder Merkurirhodanid aus Pikrylchlorid das entsprechende Pikrylthiocarbimid, $C_6H_2(NO_2)_3$.NCS, darzustellen, waren erfolglos. Verss. mit den Chloriden von Phenylsulfons. und Äthylschwefels. sind im Gange. (London Chem. Soc. [23/4.*]; Chem. News 73. 230. 15/5.) BODLÄNDER.

L. Bouveault, *Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf aromatische Kohlenwasserwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Das zum Ausgangsmaterial dienende Äthyloxalylchlorid wurde nach dem Verf. von ANSCHÜTZ in reichlicher Ausbeute gewonnen. Ein Gemisch desselben mit gleichem Mol. des aromatischen KW-stoffes wird tropfenweise zu 1 Mol. Aluminiumchlorid, welches mit wenig CS_2 bedeckt ist, gegeben und anfangs leicht erhitzt. Es entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + Cl—CO.CO_2.C_2H_5 = HCl + C_6H_5CO.CO_2C_2H_5$$

in guter Ausbeute der entsprechende substituierte *Glyoxylester*, welcher nach dem Waschen mit Wasser durch Dest. im Vakuum vom KW-stoff befreit werden kann. Die erhaltenen Ester sind im allgemeinen flüssige, farblose, unangenehm riechende, ziemlich beständige Prodd., welche mit alkoh. KOH unter Harzbildung mit wss. NaOH aber unter Bildung der entsprechenden *Glyoxylsäuren* verseift werden. — Die Glyoxylsäuren der aromatischen Reihe sind kryst., destillieren ohne Zers. im Vakuum, bei Dest. unter gewöhnlichem Druck zers. sich dieselben in ein Gemisch von Aldehyd

und S., CO und CO_2. — Die Rk. des Äthyloxalylchlorids mit aromatischen KW-stoffen ist ebenso allgemein, wie diejenige der anderen Säurechloride. Die Rk. kann auch auf Phenoläther, wie Anisol und Veratrol, nicht aber auf die Phenole selbst u. ihre Säureester ausgedehnt werden.

Wenn durch die Substitution eines H-Atoms durch die Gruppe $COCO_2C_2H_5$ mehrere Isomere entstehen können, so bildet sich im allgemeinen nur ein Isomeres, und zwar das p-Derivat, wenn dessen Bildung möglich ist. So giebt Toluol nur p-Kresylglyoxylsäureäthylester, m-Xylol liefert 2.4-m-Xylolglyoxylsäureäthylester, und Anisol bildet p-Methoxyphenylglyoxylsäureäthylester. — Die bis jetzt nicht gut gelungene Darst. der Glyoxylss. der aromatischen Reihe bietet wegen der Leichtigkeit der mannigfachen Umwandlungen dieser SS. großes Interesse. Claus hat gezeigt, daß dieselben leicht in Phenylglykolss. und substituierte Phenylessigss. verwandelt werden können. Gaull hat dieselben zur Darst. von Nitrilen mit Hilfe von Hydroxylamin benutzt. Die von Claisen beobachtete Spaltung läßt erwarten, daß man mit denselben die aromatischen SS. und sogar Aldehyde darstellen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1062—64. [11/5.*].) Hesse.

Frederick D. Chattaway und **R. C. T. Evans**, *m-Dichlorbenzol.* m-Dichlorbenzol, welches sich bisher nur auf sehr umständlichem u. kostspieligem Wege darstellen ließ, wird leicht nach folgender Methode in guter Ausbeute erhalten: Eine Lsg. von Acetanilid in h. Essigs. wird mit einem dünnen Brei von Chlorkalk behandelt, bis zwei zu einander in m-Stellung befindliche Wasserstoffatome nach einander durch Chlor ersetzt sind. Es entsteht eine Additionsverb. von 1:3:4-Dichloracetanilid mit unterchloriger S., welche sich beim Abkühlen als schwere Fl. absondert und durch Behandlung mit h. A. schnell zers. wird, wobei 1:3:4-Dichloracetanilid auskrystallisiert. Man hydrolysiert dasselbe durch Erhitzen mit konz. Schwefels. u. erhält beim Gießen der Fl. auf Eis 1:3:4-Dichloranilin. Die Ausbeute an diesem ist nahezu die theoretische. Das Dichloranilin wird in viel A. gel., mit einem Überschuß von Salzs. und mit Natriumnitrit versetzt, wobei infolge der durch die Rk. hervorgerufenen Temperatursteigerung die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Man erhält mehr als 50% vom Gewicht des Acetanilids an m-Dichlorbenzol. (London Chem. Soc. [23/4.*]; Chem. News **73**. 229. 15/5.) Bodländer.

P. Schickler, *Zur Kenntnis eines neuen Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{12}$.* Beim Vers., aus Benzyläthyläther durch Erwärmen der Lsg. in Bzl. mit P_2O_5 Stilben zu erhalten nach der Gleichung:

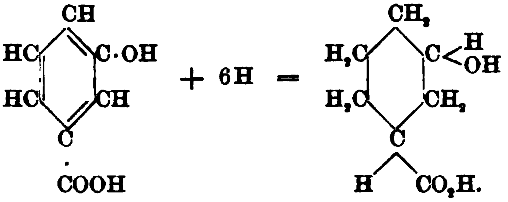
$$2C_6H_5.CHH.OC_2H_4H = C_6H_5CH.CHC_6H_5 + 2C_2H_4 + H_2O,$$

gelangte Vf. zu einem KW-stoff, dessen Formel durch Analyse u. Molekulargewichtsbestimmung zu $C_{14}H_{12}$ gefunden wurde. Derselbe bildete sich ebenfalls, wie Cannizzaro angegeben, u. Vf. durch Vers. bestätigt, bei Einw. von P_2O_5 auf Benzylalkohol. Während Cannizzaro denselben als harziges Prod. beschreibt, isolierte Vf. diese Verb. durch Ausfrieren des zwischen 250—270° übergehenden Destillates in harten, derben Prismen, F. 27—28°, K. 253—254°, im Geruch an Benzyläther erinnernd, l. in allen gebräuchlichen organischen Substanzen. Oxydationsverss. mit CrO_3 und $KMnO_4$ führten vorläufig noch zu keinem einheitlichen Prod., Reduktionsmittel waren ohne Einfluß; Br wurde weder in Ä., noch in Chlf.-, CS_2-Lsg. oder bei Ggw. von W. aufgenommen. Der KW-stoff gab mit Pikrins. keine Doppelverb., verflüchtigte sich beim Schmelzen mit KOH völlig, löste sich mit konz. HNO_3 erwärmt unter heftiger Rk. und Bildung von 3 Nitrokörpern, welche durch Krystallisation aus A. getrennt werden konnten. 1. $C_{13}H_8(NO_2)_2$ weiße, filzige Nadeln, sintern bei 175°, F. 181°, wl. in A. — 2. Eine Dinitroverb. von unscharfem F., Hauptmenge F. 108°, kleiner Rest F. 140°, ll. in A. — 3. Ölige, allmählich erstarrende Verb.,

F. 75°. Bei Reduktion dieser Körper mit Na in alkoh. Lsg. färbt sich die Lsg. intensiv blau, dann braun unter Abscheidung einer amorphen, rötlichen Substanz. Der KW-stoff l. sich leicht in konz. H_2SO_4 zu einer Sulfons., die, mit KOH geschmolzen eine feste, phenolartige Verb. lieferte. Vf. hält die Konstitution $\begin{matrix} C_6H_4CH_2 \\ | \quad\ | \\ C_6H_4CH_2 \end{matrix}$ für wahrscheinlich. (J. pr. Chem. **53**. 369—74. 9/5. organ. Lab. techn. Hochschule Dresden.)
Schmitz-Dumont.

Alfred Einhorn, *Über die Reduktion der Phenolcarbonsäuren.* (Zweite Mitteilung.) Im Gegensatz zu den o-Phenolcarbonsäuren, welche mittels Natrium in amylalkoh. Lsg. häufig in SS. der Pimelinsäurereihe (**95**. II. 292) übergehen, werden die m-Phenolcarbonss. bei gleicher Behandlung nicht aufgespalten, sondern liefern hierbei unter Addition von Wasserstoff die m-Oxyhexamethylencarbonsäuren, z. B.:

I.



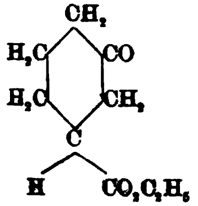
Die Rk. verläuft bei der m-Oxybenzoësäure, der m-Oxytoluylsäure, der sym. Monomethyldioxybenzoësäure und der entsprechenden Dimethoxybenzoësäure normal; unregelmäfsig verläuft sie dagegen bei der Monomethyldioxybenzoësäure, welche unter Abspaltung von Hydroxyl zur Hexahydro-m-methoxybenzoësäure führt.

Reduktion der m-Oxybenzoësäure (von Franz Coblitz). Dieselbe geschieht in sd. absolut alkoh. Lsg. durch allmähliches Eintragen von Na und führt zur *m-Oxyhexamethylencarbonsäure* (I.), $C_7H_{12}O_3$ (F. 132°, Blättchen aus Essigester). Bei Anwendung einer amylalkoh. Lsg. der m-Oxybenzoësäure entsteht neben der S. I. eine zähflüssige, gelbe, ölige Masse. — Derivate der *m-Oxyhexamethylencarbonsäure:* 1. *Bariumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$ (weifse Krystallkruste; ll. in W., A.). — 2. *Methylester*, $C_8H_{14}O_3$ (K. 140—150° bei 14 mm, farblose, angenehm riechende Fl.) — 3. Äthylester (K. 148—158° bei 14 mm). — 3. *Amid*, $C_6H_{11}OH—CONH_2$ (F. 161°, weifse Blättchen aus W.). — 4. *Verbindung*, $C_{19}H_{18}N_4O$ (F. 131°, metallglänzende, granatfarbene Nadeln aus A.; ll. in Ä., Bzl.), erhalten mittels Diazobenzolchlorid nach der Gleichung:

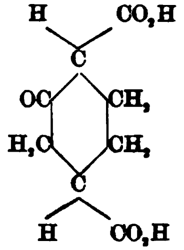
$$C_7H_{12}O_3 + 2C_6H_5N_2Cl = 2HCl + 2H_2O + C_{19}H_{18}N_4O.$$

5. *m-Ketohexamethylencarbonsäureäthylester* (II.), (K. 170—180° bei 16 mm, farblose, angenehm riechende Fl.; mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion), erhalten durch Behandeln des Äthylesters (s. o.) mit Beckmann'scher Mischung (unter Anwendung

II.



III.



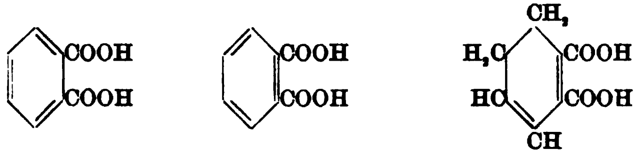
des ll. Natriumsalzes statt des sauren chromsauren Kaliums; nach A. v. BAEYER's Vorschlag). Die aus dem sehr leicht verseifbaren Ester gewonnene freie S. (farbloser Sirup mit $FeCl_3$ keine Rk.) ist mit der von A. v. BAEYER und F. TUTEIN (**89**. II. 743) aus der Tetrahydrooxyterephtalsäure (III.) durch Abspalten von CO_2 gewonnenen Substanz identisch. (LIEBIG's Ann. **291**. 297—304. 28/4. [3/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

W. T. H. Howe, *Über die Existenz von zwei o-Phtalsäuren.* Über den F. der o-Phtalsäure liegen sehr wechselnde Angaben vor. Die Ursache hiervon ist, dafs die gewöhnliche o-Phtalsäure ein Gemenge zweier isomerer SS. ist, die leicht in einander verwandelt werden und verschiedenen F. haben. Man erhält die als α-o-Phtalsäure bezeichnete S. durch 3 bis 4-stünd. Kochen der wss. Lsg. der käuflichen S.; F. ist 203—204°. Die β-o-Phtalsäure entsteht, wenn man das Anhydrid der käuflichen Phtalsäure in k. verd. Natronlauge l., die Lsg. auf 0° abkühlt, vorsichtig unter Vermeidung von Erhitzung Salzsäure zusetzt u. den Nd. bei gewöhnlicher Temperatur über konz. Schwefelsäure trocknet. Die so erhaltene *β-o-Phtalsäure* schm. bei 183—184°, geht aber, im feuchten Zustande erwärmt, leicht in die α-Säure über. Um die β-Säure vollständig in die α-Säure umzuwandeln, mufs man die Lsg. 3—4 Stunden kochen. Die α-Säure wird durch 4 bis 5-stünd. Kochen ihrer Lsg. in 30%iger Natron- oder Kalilauge und Ansäuern in die β-Säure übergeführt. Da das Anhydrid schon in der Kälte und sofort durch Natronlauge vollständig in die β-Säure übergeführt wird, so ist anzunehmen, dafs das Phtalsäureanhydrid das Anhydrid der β-o-Phtalsäure ist. Die Zusammensetzung, das aus der Siedepunktserhöhung von A. bestimmte Molekulargewicht u. die Molekularrefraktion sind für beide SS. identisch. Dagegen ist die Leitfähigkeit verschieden, indem 100 K. für die α-Säure 0,121 und für die β-Säure 0,137 ist. 100 Tle. absoluter A. lösen bei 20° 11,74 Tle. α-Säure und 14,12 Tle. β-Säure.

Das Anilinsalz der α-Säure bildet Tafeln vom F. 160°, das der β-Säure Tafeln vom F. 147—148°. Das α-Naphtylaminsalz der α-Säure bildet doppelt zugespitzte Prismen, F. 163°, das der β-Säure Nadeln, F. 155°. Das Chinolinsalz der α-Säure bildet Tafeln, F. 98°, das der β-Säure Nadeln F. 92°. Das Brucinsalz der α-Säure krystallisiert in glänzenden Prismen, F. 228°, das der β-Säure in Nadeln, F. 212 bis 213°. Die Zus. der entsprechenden Salze beider SS. ist identisch. Von den Metallsalzen sind die der α-Säure die beständigeren.

Die Ursache der Isomerie sucht der Vf. darin, dafs die beiden mit den Carboxylgruppen verbundenen C-Atome das eine Mal durch doppelte, das andere Mal durch einfache Bindungen mit einander verknüpft sind. Die bisher angenommene Abwesenheit zweier isomerer o-Verbb. ist schon mehrfach als unvereinbar mit der KEKULÉ'schen Benzolformel hervorgehoben worden, und der Vf. glaubt, dafs dieser Einwand jetzt beseitigt ist. Die α-o-Phtalsäure hat die Formel I., die β-Säure die Formel II.,

I. II. III.

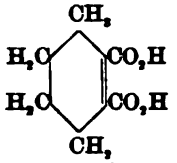


was aus dem Verhalten beider Säuren bei der Reduktion hervorgeht. Während die α-Säure bei der Reduktion mit Natriumamalgam in einer Natriumacetat- und Essigsäure enthaltenden Lsg. nach v. BAEYER die bei 210° schm. $\Delta^{2,5}$-Säure giebt, entsteht unter den nämlichen Bedingungen aus der β-Säure eine isomere *Dihydro-o-*

phtalsäure, $C_6H_8(CO_2H)_2$. Die beiden Dihydrosäuren unterscheiden sich außer durch F. auch durch F. des Anhydrids. F. des Anhydrids aus der $\Delta^{2,5}$-Säure ist 101,3°, aus der neuen Dihydros. 126°. Die neue S. reduziert kalte Silbernitratlsg., wird durch Natriumamalgam bei niederer Temperatur zu zwei Tetrahydro-o-phtalsäuren reduziert u. fällt Kupferoxydul aus neutraler Lsg. des Acetats, während die $\Delta^{2,5}$-Säure weder Silberlsg. reduziert, noch durch h. Natriumamalgam reduzirt wird und aus Kupferacetat nur bei Ggw. freier Essigsäure Kupferoxydul ausscheidet. Nach BAEYER's Theorie muſs die neue Dihydrosäure als $\Delta^{1,3}$-Verb., Formel III., angesehen werden, da dies die einzige noch unbekannte S. ist, deren Existenz v. BAEYER für möglich ansieht.

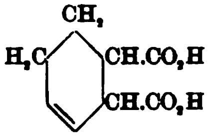
Von den beiden bei Reduktion der neuen Dihydrosäure in Natriumacetatlösung entstehenden Säuren hat die eine F. 120° und geht schon bei Wasserbadtemperatur in das bei 78° schm. Anhydrid über. Diese S. ist identisch mit der durch v. BAEYER auf einem indirekten Wege erhaltenen Δ^1-*Tetrahydro-o-phtalsäure*. Die andere Tetrahydrosäure hat F. 206°, reduziert Silbernitratlsg. beim Erwärmen auf dem Wasserbade, entfärbt k. Kaliumpermanganatlsg. und wird durch Acetylchlorid nicht angegriffen. Erst beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die S. in ihr bei 112—113° schm. Anhydrid verwandelt, welches mit h. W. die Säure regeneriert. Die Tetra-

IV.



Δ^1-Tetrahydrosäure

V.



Δ^3-Tetrahydrosäure

hydrosäure ist mit keiner der bisher dargestellten SS. identisch und muſs, da nur die Cis- u. Trans-Δ^3-Säure fehlt, die Struktur einer solchen S. haben. Die β-Säure, Formel II., giebt demnach zunächst die Dihydrosäure, Formel III., und aus dieser entstehen die beiden Tetrahydrosäuren, Formeln IV. und V. Die Entstehung der beiden Tetrahydrosäuren aus der β-o-Phtalsäure rechtfertigt die oben für diese Säure angenommene Struktur II. (Amer. Chem. J. **18**. 390—401. Mai. Yale Univ.)

BODLÄNDER.

H. L. Wheeler und **B. B. Boltwood**, *Die Einwirkung von Säurechloriden auf die Silbersalze der Anilide.* Bei der Einw. von Alkylhaloiden auf die Silbersalze des Formanilids und seiner Homologen reagieren diese Salze nach COMSTOCK (**90**. II. 441), als wenn das Silber in ihnen an Sauerstoff gebunden wäre, unter Bildung von Derivaten des Pseudoformanilids:

$$R.N:C{<}^{H}_{OAg} + JCH_3 = R.N:C{<}^{H}_{OCH_3} + AgJ.$$

Dagegen fanden die Vff., daſs dieselben Silbersalze mit Benzoylchlorid so reagieren, als wenn das Silber an Stickstoff gebunden wäre, da dabei Diacidanilide entstehen, welche bei der Einw. von SS. oder Basen Ameisens. abspalten:

$$R.N{<}^{CHO}_{Ag} + ClCO.C_6H_5 = R.N{<}^{CHO}_{CO.C_6H_5} + AgCl.$$

$$R.N{<}^{CHO}_{CO.C_6H_5} + H_2O = RN{<}^{H}_{CO.C_6H_5} + HCOOH.$$

Die Vff. nehmen im Einklange mit den Ansichten von NEF an, daſs in beiden Fällen intermediäre Additionsprodd. entstehen. Die Bildung derselben wurde dadurch bewiesen, daſs die Abspaltung von Chlorsilber bei der Einw. von Benzoylchlorid nur allmählich erfolgt, und daſs mehrfache Umkrystallisation des Prod. der ersten Einw. aus A. nötig ist, um alles Chlorsilber abzuspalten. Die Anlagerung des Benzoylchlorids kann sowohl an die Pseudoform unter Lsg. der Doppelbindung als an das normale Formanilidsalz stattfinden unter Übergang des dreiwertigen in fünfwertigen Stickstoff: in beiden Fällen würde sich dasselbe Endprod. ergeben, so daſs aus dessen Natur nichts über die Konstitution des Silbersalzes gefolgert werden kann:

$$HC{<}{N.R \atop OAg} + ClCOC_6H_5 = HC\begin{cases} C_6H_5CO \\ N.R \\ Cl \\ OAg \end{cases}.$$

$$R.N{<}{Ag \atop CHO} + ClCOC_6H_5 = R.N\begin{cases} CO.C_6H_5 \\ Cl \\ Ag \\ CHO \end{cases}.$$

Formylbenzanilid, $C_6H_5N{<}{CHO \atop COC_6H_5}$, wurde aus trockenem Silberformanilid u. Benzoylchlorid in wenig Bzl. bereitet und durch Krystallisation aus A. vom langsam abgespaltenen Chlorsilber getrennt. Es ist ll. in Bzl. und Chlf., l. in Ä. und A., wl. in Wasser, farblose Nadeln, F. 112°. Bei Behandlung mit Natronlauge entstehen Natriumformiat und Benzanilid, F. 162°. Das durch Chlorierung von Acetanilid u. Ersatz der Acetylgruppe durch die Formylgruppe dargestellte *2.4-Dichlorformanilid*, $C_6H_3Cl_2.NH.CHO$, farblose Nadeln, F. 153°, wurde in das Silbersalz übergeführt, u. dieses wurde mit Benzoylchlorid in Bzl. zur Rk. gebracht. Es entstand ein Öl, aus dem durch Umkrystallisieren aus A. Chlorsilbersalz gespalten wurde, wobei nadelförmige, bei 77° schm. Krystalle des *2.4-Dichlorformylbenzanilids* (I.) entstanden. Beim Kochen desselben mit verd. HCl wurde Ameisens. abgespalten u. *2.4-Dichlorbenzanilid*, $C_6H_3Cl_2.NH.COC_6H_5$, F. 117°, gebildet. Aus Silberform-o-toluid u. Benzoylchlorid entsteht *Formylbenz-o-toluid* (II.), F. 92°, dicke, anscheinend rechtwinkelige Tafeln, die durch Behandlung mit Natronlauge in Benz-o-toluid, F. 142°, übergeführt wurden.

Bei der Einw. von Silberformanilid auf Chlorcarbonsäureester in Bzl. entstand unter Abspaltung von Chlorsilber u. CO_2 ein Öl von K_{18}. 106°, der Äthylformimidoäthylester, der mit Anilin oder beim Stehen an der Luft in das bei 136° schm. Diphenylformamidin überging. Bei Behandlung des Formimidoäthers mit 2.4-Dichloranilin entstand das bei 159° schm., in kleinen, farblosen Tafeln krystallisierende *Phenyl-2.4-dichlorphenylformamidin* (III.).

I.	II.	III.
$C_6H_3Cl_2.N{<}{CHO \atop COC_6H_5}$	$C_6H_4CH_3N{<}{CHO \atop COC_6H_5}$	$HC{<}{NC_6H_5 \atop NHC_6H_3Cl_2}$

Der bei der Dest. des Imidoäthers hinterbleibende Rückstand gab bei Behandlung mit verd. Salzs. und Alkali Phenylurethan, F. 52°, und Diphenylformamidin. Bei Einw. eines Überschusses von Chlorcarbonsäureester auf Silberformanilid entstanden Diphenylformamidin, der Imidoäther und ein Öl, welches wahrscheinlich Formylphenylurethan enthielt, da es bei Erwärmung mit Natronlauge in Phenylurethan überging. Aus dem Silbersalz des Form-o-toluids und Chlorcarbonsäureester entstanden *o-Tolylformimidoäthylester*, $C_6H_4CH_3.N:CH.OC_2H_5$, ein Öl, K_{12}. 101°,

ferner s-Ditolylharnstoff, F. 256°, und wahrscheinlich Formyltolylurethan, welches indessen nicht gereinigt werden konnte. (Amer. Chem. J. **18**. 381—89. Mai. Yale Univ.)

BODLÄNDER.

H. G. Söderbaum, *Neue Kondensationsprodukte des Diphenyloxäthylamins* (vgl. **96**. II. 763). Vf. versucht, neue Ringschliefsungen herbeizuführen und die Grenzen der früher beschriebenen Rk. zu bestimmen. — Durch Einw. von Phosgengas auf Diphenyloxäthylamin in Toluollsg. entsteht neben dem Chlorhydrat der Ausgangsbase *4.5-Diphenyldihydro-2-aci-1.3-azoxol*, F. 189—189,5°. Die ausgesprochen indifferenten Eigenschaften dieser Substanz veranlassen Vf., die Formel I. für dieselbe einer etwaigen tautomeren vorzuziehen. Durch Einw. von Chlorkohlensäureester auf Diphenyloxäthylamin entsteht zuerst *Diphenyloxäthylurethan*, F. 148—148,5°, welches durch Erhitzen auf 275° A. abspaltet und in das eben beschriebene Azoxol, F. 189 bis 189,5°, übergeht. — Diphenyloxäthylamin u. CS_2, mehrere Stunden rückfliefsend auf dem Wasserbade gekocht, spalten H_2S ab u. liefern *4.5-Diphenyldihydro-2-thio-1.3-azoxol*, F. 185°. Die sauren Eigenschaften der neuen Verb., ihre Oxydierbarkeit und ihre sonstigen Rkk. veranlassen Vf., derselben die Formel II. zuzuschreiben.

I.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.NH \\ \cdot \\ C_6H_5.CH.O \end{matrix} \Big> CO$$

II.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.N \\ \cdot \\ C_6H_5.CH.O \end{matrix} \Big> C.SH$$

Andere organische Säurederivate bringen keine Ringschliefsung hervor. Ameisensäure verwandelt das Diphenyloxäthylamin in der Kälte in ein Salz F. 182°, welches beim Schm. W. verliert und in das Monoformylderivat der Base $C_{14}H_{14}NO.COH$, F. 182—183°, übergeht; das entsprechende Diformylderivat, F. 208°, entsteht bei anhaltendem Kochen mit Ameisensäure. Acetylchlorid verwandelt das Oxyamin in Benzollsg. in das Monoacetylderivat, F. 196—197°, ohne Lösungsmittel in das Diacetylderivat, F. 212—213°. Die von GOLDSCHMIDT und POLONOWSKA dargestellte Diacetylverb., F. 159°, vermag Vf. nicht zu erhalten; das Monoacetylderivat des Isodiphenyloxäthylamins schm. bei 152—153°. — Benzoylchlorid verwandelt das Oxyamin in Benzollsg. in eine Monobenzoylverb., F. 236—237°, ohne Lösungsmittel aber beim K. in ein Dibenzoylderivat, F. 254°. Neben der letzteren Verb. entsteht eine leichter l. Verb., F. 186—187°, welche isomer ist und auch aus Isodiphenyloxäthylamin gewonnen werden kann. Demnach ist durch das sd. Benzoylchlorid die Base zum Teil in die Isobase umgelagert worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1210—16. 11/5. [25/4.] Gothenburg.)

FROMM.

Ira Remsen u. A. M. Muckenfuss, *Umwandlungen von p-Sulfaminbenzoësäure unter dem Einflufs der Wärme.* Erhitzt man p-Sulfaminbenzoës. in einem Luftbade drei Stunden auf 285°, so entsteht ohne Gewichtsveränderung eine Substanz, welche durch W. sofort und vollständig in das saure Ammoniumsalz der p-Sulfobenzoësäure übergeführt wird. Beim Erhitzen auf 285° vertauscht die Amidogruppe der p-Sulfaminbenzoës. ihren Platz mit der Hydroxylgruppe des Carboxyls, u. das entstandene Amid wird durch W. hydrolysiert:

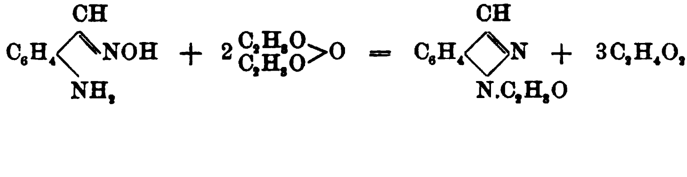
$$C_6H_4<\begin{matrix} CO.OH \\ SO_2.NH_2 \end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix} CO.NH_2 \\ SO_2.OH \end{matrix}.$$

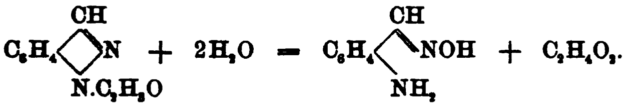
Bei länger andauernder mäfsiger Erwärmung der p-Sulfaminbenzoës. entstehen aufser diesem Umwandlungsprodukt drei Verbb., ein Körper, der dem Diamid der p-Sulfobenzoës. isomer ist, eine der p-Sulfaminbenzoës. isomere S. u. p-Sulfobenzoës. Man erhält das dem Diamid der p-Sulfobenzoës. isomere Prod. als ein in W. swl., in A., Bzl., Lg., Chlf. und Ä. unl. Prod., welches durch Lsg. in Natronlauge u.

Ansäuern oder durch Lösen in konz. Schwefels. u. Verdünnen gereinigt werden kann und in charakteristischen, kleinen Tafeln krystallisiert. Die Verb. hat die der Formel $C_6H_4<^{SO_2.NH_2}_{CO.NH_2}$ entsprechende Zus., ist aber von dem normalen Diamid der p-Sulfobenzoës. gänzlich verschieden. Da die Verb. beim Erhitzen nicht schmilzt, wird sie als „unschmelzbares Diamid" bezeichnet. Durch SS. wird sie nicht angegriffen, durch Alkalien leicht und schon in der Kälte unter Abspaltung des gesamten Stickstoffs als Ammoniak angegriffen, ohne daſs ein Zwischenprod. entsteht. Das zum Vergleich aus dem Kaliumsalz der p-Sulfobenzoës. durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak dargestellte normale Diamid der p-Sulfobenzoës. schmilzt bei 230°, ist wie das unschmelzbare Diamid neutral und in Alkalicarbonaten unl., l. aber in h. W. und in A. Es wird durch Erhitzen mit Salzs. auf 200° in das saure Ammoniumsalz der p-Sulfobenzoës. verwandelt und durch Erhitzen mit Natronlauge in p-Sulfaminbenzoës. übergeführt, deren Bariumsalz, $\left(C_6H_4<^{CO_2}_{SO_2NH_2}\right)_2Ba.5H_2O$, analysiert wurde. Niemals entsteht beim Erhitzen des normalen schmelzbaren Diamids mit Natronlauge p-Sulfobenzoësäure.

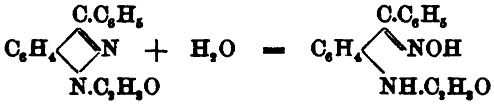
Das neben dem unschmelzbaren Diamid beim Erhitzen der p-Sulfaminbenzoës. auf 220—235° entstehende, der p-Sulfaminbenzoës. isomere Prod. wird durch Behandlung des Prod. der Erhitzung mit h. A. extrahiert u. beim Abkühlen der alkoh. Lsg. ausgeschieden. Es bildet ein in dünnen, voluminösen, sich innig verfilzenden Nadeln krystallisierendes Bariumsalz, $[C_6H_4(SO_2NH_2)SO_2]_2Ba.3H_2O$. Die freie S., welche als *Iso-p-sulfaminbenzoësäure* bezeichnet wird, giebt ein krystallisiertes Ammoniumsalz und amorphe Salze mit Ca, Zn, Sr, Mg und Pb, während die entsprechenden Salze der eigentlichen p-Sulfaminbenzoës. gut krystallisieren. Durch Kalilauge wird die S. nicht angegriffen, und nur beim Schmelzen mit wasserfreiem Ätzkali wird Ammoniak ausgetrieben, während unter gleichzeitiger Austreibung der Sulfongruppe p-Oxybenzoës. entsteht. Dies spricht dagegen, daſs die Gruppe $CONH_2$ in der Verb. enthalten ist, da diese leicht durch Alkali verseift wird. Durch Erhitzen mit Salzs. auf 270° wird die Isos. schwerer angegriffen, als die p-Sulfaminbenzoës., aber es entsteht die gleiche p-Sulfobenzoës. wie aus dieser S. Es gelang nicht, ein Amid der Iso-p-sulfaminbenzoës. darzustellen, während die p-Sulfaminbenzoës. leicht das schmelzbare Diamid der p-Sulfobenzoës. giebt. Es gelang nicht, die Iso-p-sulfaminbenzoës. oder das umschmelzbare Diamid in die isomeren normalen Verbb. umzuwandeln. Eine Erklärung der merkwürdigen hier vorliegenden Isomerieverhältnisse wagen die Vff. noch nicht zu geben. (Amer. Chem. J. **18**. 349—65. Mai. Johns Hopkins Univ.) Bodl.

K. Auwers, *Über Indazolderivate.* Die aus den Oximen von aromatischen Amidoketonen gewonnenen, als acetylierte Isindazolderivate aufgefaſsten Verbb. (Auwers u. v. Meyenburg, **91**. II. 429) müſsten, wenn Bischler's (**93**. II. 441) Ansicht über die Bildungsweise derselben richtig wäre, den Tiemann'schen Amidoximen analog konstituiert sein. Vf. ist nicht dieser Ansicht. Gemeinsam mit **A. R. Ewing** und **A. Sondheimer** ist die Unters. dieser Prodd. aufgenommen worden. — Wie früher angenommen, wird der aus o-Amidoacetophenonoxim gewonnene Körper bei Einw. von Alkali in das Oxim zurückverwandelt. Das gleiche stellte sich für die einfachste Verb., das aus o-Amidobenzaldoxim dargestellte *Ix-1-acetylisindazol*, heraus. Die Reaktionsgleichungen für diese Verb. sind:





Bei dem früher als Iz-1.3-acetylphenylisindazol beschriebenen Körper verläuft bei mäfsiger Einw. von Alkali die Rk. unter Bildung eines Monoacetylprod. des o-Amidobenzophenonoxims folgendermafsen:



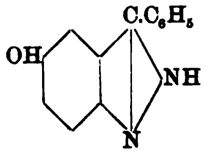
Bei den Verss., das dem Iz-3-methylindazol (E. Fischer und Tafel, 85. 267) entsprechende Phenylderivat zu gewinnen, wurde nicht dieses, sondern das unbeständige Iz-2.3-oxyphenylindazol (I.) erhalten. Die OH-Gruppe liefs sich noch nicht direkt nachweisen. Die Formel dieses Körpers wird durch die Unters. von A. Reissert (96. I. 893), dessen n-Oxyindol-α-carbons. ebenfalls einen Hydroxylaminrest in ringförmiger Bindung enthält, unterstützt. Bei Einw. von Alkalien entsteht neben Benzophenon ein beständiger Körper, dessen Entstehung u. Formel (vielleicht II. oder III.) noch nicht aufgeklärt ist, der vorläufig als *Isooxyphenylindazol* bezeichnet wird.

Experimenteller Teil. *Iz-1-acetylisindazol.* 3,5 g o-Amidobenzaldoxim werden in 27 g Eg. und 7 g Essigsäureanhydrid gel., die Lsg. mit HCl gesättigt und nach 6 Tagen verarbeitet. Das Acetylisindazol kryst. aus PAe. in farblosen Nadeln, hat Indazolgeruch, ist ll. in W., A., Chlf., wl. in Ä., Bzl. und Lg., giebt kryst. Doppelsalz mit Quecksilberchlorid und regeneriert mit Alkali o-Amidobenzaldoxim. — *Spaltung des Iz-1.3-acetylmethylisindazols.* Bei 2—3-stündigem Erwärmen desselben mit NaOH entsteht das Oxim des o-Amidoacetophenons, F. 108—109°. — *Iz-1.3-acetylphenylisindazol.* Das zum Ausgangsmaterial dienende o-Amidobenzophenon wurde aus o-Nitrobenzylchlorid dargestellt, das Acetylprod. desselben, F. 88—89°, ins Oxim, F. 156°, verwandelt u. dieses mit Beckmann'schem Gemisch in Iz-1.3-acetylphenylisindazol, F. 185°, übergeführt. Beim Eindunsten der essigsauren Lsg. entsteht das Acetat (IV.). — *Spaltung des Acetylphenylisindazols durch Alkali.* Das entstehende monoacetylierte o-Amidobenzophenonoxim (vgl. obige Gleichung), perlmutterglänzende Blättchen, F. 180°, giebt bei Einw. von Essigsäureanhydrid das früher beschriebene Diacetyl-o-amidobenzophenonoxim, F. 218°. Bei längerem Erwärmen bildet sich ein dem bei 156° schm. Oxim stereoisomeres o-Amidobenzophenonoxim, F. 125—126°, leichter l. als das Isomere.

Iz-2.3-oxyphenylindazol (I.). Vf. beschreibt eine genaue Darstellungsmethode dieses Prod., welches aus Bzl. in gelben Prismen, F. 125—126°, ll. in allen Lösungs-

I.

II.

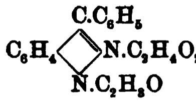


mitteln mit Ausnahme von Bzl. und Lg., krystallisiert. Dasselbe zers. sich im unreinen Zustand sehr schnell, giebt Doppelverbb. mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat, wird von Acetylchlorid unter Gasentwicklung zersetzt, giebt keine Verb. mit Benzoylchlorid und Phenylcyanat, hat nicht basische Eigenschaften. — *Iz-2.3-oxy-*

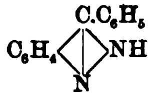
phenylindazol und Natronlauge. Isooxyphenylindazol, weiſse Blättchen (aus A.), F. 212°, Molekulargewicht gef. 220—230, ber. 210, wl. in k. A., Xylol, Eg., swl. in Chlf. und Bzl., fast unl. in Ä. und Lg., l. in Ätzalkalien, wl. in konz. HCl, daraus durch W. wieder gefällt. Monoacetat, weiſse Nadeln (aus Ligroin), F. 90—91°.

III.

IV.



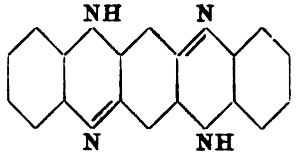
V.



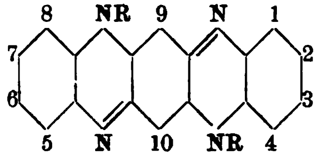
Reduktion des Ix-2.3-oxyphenylindazols. Ix-3-phenylindazol (V.) bildet sich glatt mit Zinnchlorür in essigsaurer Lsg., glänzende Nadeln, F. 107—108°, verwandelt sich beim Erhitzen auf 108—109° in eine andere Modifikation, F. 115—116°. Beide Modifikationen geben identische Derivate, aus welchen die niedriger schm. Modifikation regeneriert wird. — Chlorhydrat, weiſser Nd., unl. in Äther. — Pikrat, dunkelgelbe Rhomben. — Nitrosoverbindung, gelber Nd., F. 70—80°. — Acetylverb., F. 69—70°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1255—71. 11/5. [29/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HESSE.

F. Kehrmann und **H. Bürgin**, *Zur Konstitution der Fluorindine. III.* Zur Prüfung der von FISCHER und HEPP (**90**. II. 663) für Fluorindine (Phenofluorindin I.) aufgestellten Formeln und weiteren Kenntnis dieser Körperklasse stellten Vff. solche dar und untersuchten dieselben auf Alkyl- und Acylderivate. Die Formel I. des Phenofluorindins verlangt vom Stickstoff einfach und zweifach alkylierte Derivate; ferner müssen in das Molekül Phenofluorindin zwei, in die Monalkylfluorindine ein und in die Dialkylfluorindine kein Säurerest eingeführt werden können. Die Nomenklatur ergiebt sich aus dem Schema II., in welchem die an Stickstoff gebundenen Radikale ohne Index bleiben.

I.



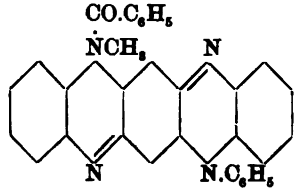
II.



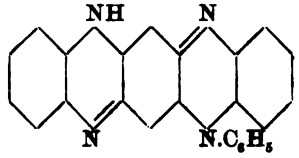
Das *9- oder 10-Methylphenylphenofluorindin* (**95**. II. 399) liefert ein normales *Platindoppelsalz*, $(C_{25}H_{18}N_4.HCl)_2PtCl_4$ (indigofarben, krystallinisch; fast unl. in W., A.) u. giebt mit Benzoësäureäthylester (Erhitzen) das *Benzoylderivat* (III.), $C_{32}H_{22}N_4O$ (goldglänzende, dunkelrote Prismen, unl. in sd. A.; blau l. in HCl ohne Fluorescenz; Chlorhydrat-violettstichig-kupferglänzend, in A. ll. Nädelchen).

Die *Monalkylfluorindine* werden allgemein beim Kochen mit Benzoëäther mehr oder weniger rasch in Benzoylderivate verwandelt, während sich *Diphenylfluorindin* aus diesem Lösungsmittel unverändert umkrystallisieren läſst.

III.

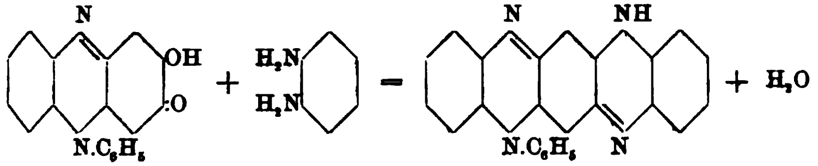


IV.

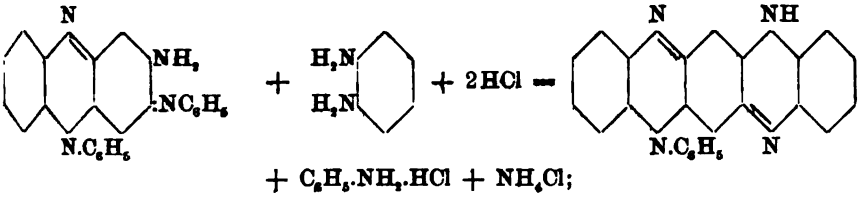


Das *Phenylphenofluorindin*, (IV.), $C_{24}H_{16}N_4$ (FISCHER und HEPP, 96. I. 704, kantharidenglänzendes, rotes, krystallinisches Pulver; Lsg. prachtvoll violettstichig rot mit intensiv roter Fluorescenz), giebt das *Chlorhydrat*, $C_{24}H_{16}N_4.HCl$ (kantharidengrüne Nadeln aus sd. A.; alkoh. Lsg. rein dunkelblau mit violettstichig-braunroter Fluorescenz, ebenso die Lsg. in engl. Schwefels.), erhalten sowohl durch Kondensation von 2-Oxyphenylphenazon (95. I. 386) mit o-Phenylendiaminchlorhydrat:

IV.



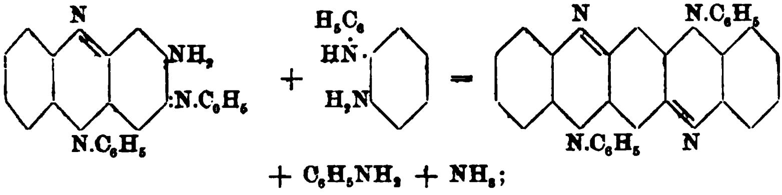
als auch durch Kondensation des Oxydationsproduktes des o-Aminodiphenylamins in Form seines Chlorids mit o-Phenylendiaminchlorhydrat nach der Gleichung:



liefert mit Benzoëäther beim Erh. das *Benzoylderivat*, $C_{31}H_{20}N_4O$ (sandiges Krystallpulver; wl. in sd. Benzoëäther; unl. in sd. A.; Chlorhydratlsg. prachtvoll blau ohne Fluorescenz).

Das *Diphenylphenofluorindin* (V.), $C_{30}H_{20}N_4$ (dunkelviolettes Krystallpulver; fast unl. in sd. A.; fuchsinrot l. in h. Nitrobenzol, Benzoëäther, aus letzteren Lsgg. metallgrün glänzende Krystalle; identisch mit der Verb. von FISCHER und HEPP, 90. II. 663; 95. I. 641), erhalten durch Kondensation von o-Aminodiphenylamin mit dessen Oxydationsprod. in guter Ausbeute:

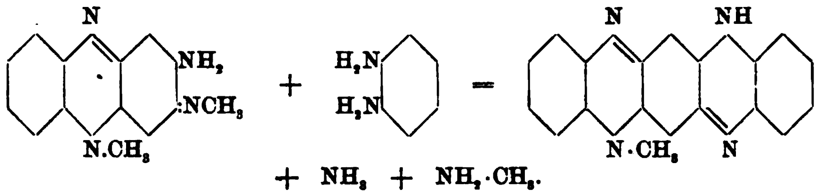
V.



giebt das *Chlorhydrat*, $C_{30}H_{20}N_4.2HCl$ (kupferglänzende Krystalle, zll. in A. mit rein blauer Farbe und violettbrauner Fluorescenz).

Das *Methylphenofluorindin* (VI.), dunkelrotes Pulver; alkoh. Lsg. violettstichig rot mit granatroter Fluorescenz) wurde in Form seines *Chlorhydrats*, $C_{19}H_{16}N_4Cl_2$ (mikr., bronzeglänzende Blättchen; Lsg. in sd. W. ohne Dissociation blau mit braunroter Fluorescenz; rein blau l. in 80—90%ig. A.) von Vffn. durch Erhitzen (260°) des Chlorids des Oxydationsproduktes von Methyl-o-phenylendiamin mit o-Phenylendiaminchlorhydrat und Benzoësäure erhalten:

VI.



FISCHER und HEPP gewannen dasselbe anscheinend durch Kondensation von benachbartem Diaminophenazin mit Methyl-o-phenylendiamin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1246—54. 11/5. [25/4.] Genf. Univ.-Lab.) WACHTER.

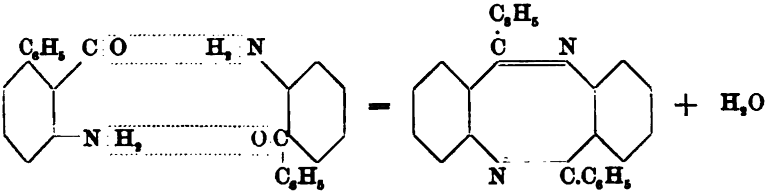
C. A. Lobry de Bruyn und **F. H. van Leent**, *Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Nitroverbindungen. X. Direkte Substitution der Nitrogruppen durch Chlor (Brom) bei der Einwirkung von Chlor- (Brom-) -wasserstoffsäure* (vgl. **95**. II. 1150). Bei dem Vers., Trinitrobenzol durch Benzoylchlorid bei hohen Temperaturen in Benzoylderivate zu verwandeln, erhalten Vff. chlorhaltige Prodd. Die Entstehung derselben wird erklärt durch die Ggw. von HCl, welche, wie die vorliegende Abhandlung zeigt, im stande ist, die Nitrogruppen durch Chlor zu ersetzen unter Abspaltung von salpetriger Säure. Die letztere S. liefert mit HCl Chlor, welche die gebildeten Prodd. zuweilen weiter substituiert. Die Chlorprodd. werden durch Wasserdampfdestillation von den Nitroverbb. getrennt. — Trinitrobenzol und HCl liefert bei 260° Tri- und Tetrachlorbenzol. — o-Dinitrobenzol wird bei 250—270° in o-Dichlorbenzol übergeführt; m-Dinitrobenzol liefert m-Dichlorbenzol neben Trichlorbenzol; p-Dinitrobenzol bei 270° p-Dichlorbenzol. — Aus δ-Tetranitronaphtalin (1.2.5.8) entsteht bei 230—240° *Tetrachlornaphtalin*, F. 175°, wahrscheinlich von der Stellung 1.2.5.8. Diese Verb. kann identisch sein mit dem γ- oder ε-Tetrachlornaphtalin, F. 176 u. 180°. — γ-Tetranitronaphtalin wird bei 240° in ein Prod., F. 131°, hauptsächlich Pentachlornaphtalin übergeführt. — Trinitrobenzoës. verliert schon bei 200° ihre CO_2 u. verhält sich dementsprechend wie Trinitrobenzol. Mononitrobenzol wird bei 220—230° nicht chloriert; die Nitrophenole bleiben bei 220° unangegriffen und werden, höher erhitzt, zersetzt; ebenso verhalten sich Trinitrotoluol und -xylol. — o-Dinitrobenzol wird durch HBr bei 250—260° in o-Dibrombenzol verwandelt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 84—88. Amsterdam. März. Marine-Lab.) FROMM.

F. H. van Leent, *Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Nitroverbindungen. XI. Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Trinitrobenzoësäure [COOH1. $(NO_2)_3$2.4.6]* (vgl. **95**. II. 1150). Fügt man zu 1 Mol. Trinitrobenzoës. in verd. sd. methylalkoholischer Lsg. 2 Mol. KOH, so färbt sich die Fl. rot und setzt beim Erkalten braunrote, goldglänzende Krystalle einer Verb. $(C_6H_2(NO_2)_3.COOK.CH_3OK)_2.CH_3OH$ ab, welche stark bitter schmecken, beim Erhitzen explodieren und von den Sonnenstrahlen oberflächlich violett gefärbt werden. Durch einen besonderen Vers. in absol. methylalkoh. Lsg. überzeugt sich Vf., dafs W. zur Entstehung dieser Verb. nicht notwendig ist (vgl. das Verhalten des Trinitrobenzols l. c.). — Auch in wss. Lsg. liefern Trinitrobenzoësäure und 2KOH eine Rotfärbung. Die so entstehende rote Lsg. enthält sofort nach dem Zusammengiefsen Kaliumnitrit und giebt an Ä. ein dickes, rotbraunes Öl von sauren Eigenschaften ab. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 89—92. Amsterdam. März. Marine-Lab.) FROMM.

G. Minunni und **D. Vassallo**, *Neue Untersuchungen über die Umwandlung der α-Aldoxime in Nitrile.* Vff. stützen ihre früher gemachten Beobachtungen (vgl. **92**. II. 905) und die von MINUNNI (**92**. II. 906) angestellten Erwägungen durch neue

Experimente. Aus diesen ergiebt sich wiederholt, dafs man sowohl aus α-, wie aus β-Oximen bei gewöhnlicher Temperatur Nitrile erhalten kann, nur mufs man bei den α-Derivaten trockene HCl, bei den β-Derivaten Alkalicarbonat als Spaltungsmittel verwenden. Demgemäfs kann die Verwandlung in Nitrile nicht im Sinne von HANTZSCH und WERNER als Mittel zur Bestimmung der stereochemischen Konfiguration verwendet werden; die α-Oxime können Nitrile liefern, ohne sich vorher in ihre Isomeren der β-Reihe zu verwandeln. — *Benzoyl-α-m-nitrobenzaldoxim*, F. 161°, wird durch HCl in Benzoës. und m-Nitrobenzonitril, F. 117°, gespalten; *Benzoyl-α-cuminaldoxim*, weifse Nadeln, F. 125—126°, aus sd. A., bildet analog Benzoës. und Cumonitril, K. 239—241°. Ebenso entstehen aus Benzoyl-α-anisaldoxim, F. 109 bis 110°, Anissäurenitril, F. 59—60°, und aus *Benzoyl-α-salicylaldoxim*, F. 114,5—115°, Benzoës. und Salicylonitril, F. 97—98°. Das Gemenge von α- und β-Furfuraldoxim liefert mit Benzoylchlorid eine einheitliche Verb., F. 138—138,5°, welche ihrer Entstehung zufolge als *Benzoyl-α-furfuraldoxim* angesehen wird, und welche durch HCl in Benzoësäure und Furfuronitril, F. 145°, gespalten wird. Das Benzoylderivat des Propylaldoxims konnte nicht krystallisiert erhalten, wohl aber in Propionitril, K. 97 bis 98°, und Benzoës. neben Spuren eines Prod., F. 160°, gespalten werden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. I. 270—72. 12/4. Palermo. Univ.-Lab. für allgemeine Chemie.) FROMM.

A. Sondheimer, *Zur Kenntnis eines Körpers mit achtgliedrigem Ringe.* Beim Trocknen von salzsaurem *o-Amidobenzophenon* wurde die Bildung eines halogenfreien, in HCl unl. Prod. beobachtet. Nach der Gleichung:



hat sich durch Zusammentreten von 2 Mol. unter Abspaltung von $2H_2O$ ein der Verb. von TÄUBER (**93**. I. 97; II. 366) isomeres Prod. gebildet. — Es gelang nicht, die doppelte Bindung durch Reduktion zu lösen, wie es bei der TÄUBER'schen Verb. (l. c.) geschah. — Experimentelles. Aus dem Keton direkt kann die Verb. nicht erhalten werden. Das durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg. als weifse M. gewonnene Chlorhydrat wird bei ca. 130° sublimiert, das Reaktionsprod. mit HCl bis zur Entfernung des Ketons behandelt u. durch Umkrystallisieren aus Lg. in gelben Krystallen, F. 190°, Molekulargewicht 335—338, ber. 358, wl. in Ä., Bzl., A., Eg. u. Lg., l. in konz. H_2SO_4, erhalten. Die Verb. ist gegen Alkalien indifferent und wird durch Erhitzen mit HCl auf 160° (Rohr) wieder in o-Amidobenzophenon gespalten. Vf. bezeichnet die Verb. als *Anhydrodi-o-amidobenzophenon* oder, um die Beziehung zum Phenazin auszudrücken, als *Diphenylphenhomazin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1272—75. 11/5. [29/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HESSE.

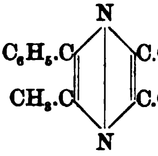
A. Kolb, *Über einige Derivate des Phenylacetons.* Verbb. der Klasse der Ketine, bezw. Aldine der Pyrazine wurden u. a. von STÄDEL und RÜGHEIMER (1876), STÄDEL (1877, 1886), TREADWELL (1881), R. MÖHLAU (1882), V. MEYER (1883), V. MEYER u. BRAUN (**88**. 247), L. WOLFF (**87**. 477), MERZ, KNORR, STÖHR (**94**. I. 1024; **95**. II. 35), GABRIEL und PINKUS (**93**. II. 798), MASON u. WINKLER, GABRIEL und POSNER (**94**. I. 1081) untersucht.

Vf. studierte die Einw. von Ammoniak einerseits auf Bromphenylaceton, anderer-

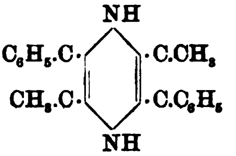
seits auf Bromacetophenon u. fand, daſs in beiden Fällen die Rk. in gleicher Weise verläuft, und daſs dem Methylen im Phenylaceton der Hauptanteil an der Rk. zufällt, indem dasselbe allein bestimmend auf den Verlauf der Rk. einwirkt.

Monobromphenylaceton (nicht ganz rein) gab mit alkoh. Ammoniak vier basische, sehr gut krystallisierende Verbb., nämlich: 1. *Dimethyldiphenylpyrazin* (I.), $C_{18}H_{16}N_2$ (F. 125—126°, klare Nadeln aus A.; farblose, rhombische Säulen aus Essigäther; sehr leicht sublimierbar) als Hauptprod.; gebildet aus intermediär entstehendem Amidophenylaceton, indem aus 2 Mol. desselben 2 Mol. W. u. 1 Mol. Wasserstoff

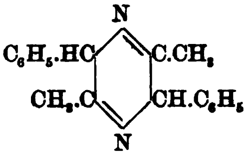
I.



II.

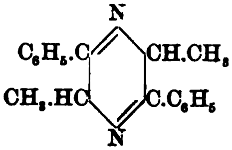


III.

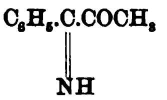


austreten. Für diese Ansicht spricht die Entstehung der gleichen Verb. aus Isonitrosophenylaceton, C_6H_5—C(:NOH)—CO—CH_3, durch Red. mittels Sn und HCl und Zusatz von NaOH, wobei das zunächst entstandene Amidoketon (2 Mol.) unter Verlust von $2H_2O$ u. H_2 in Dimethyldiphenylpyrazin übergeht. — 2. *Dihydrodimethyldiphenylpyrazin* (II., III. oder IV.), $C_{18}H_{18}N_2$ (F. 102°, schwach gelbliche Tafeln aus A.; ll. in Bzl.), in geringerer Menge; die HCl-Lsg. reagiert nicht mit $NaNO_2$;

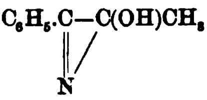
IV.



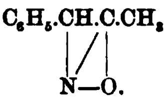
V.



VI.



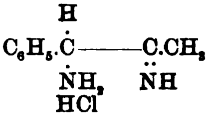
VII.



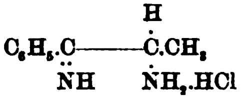
Derivate der Base: a. HCl-Salz (weiſse, seideglänzende Nadeln); b. $HgCl_2$-Salz (Nadeln); Pt-Salz (rotgelbe, rhombische Prismen). — 3. *Base* (V., VI. oder VII., letztere Formel am wahrscheinlichsten), C_9H_9NO (F. 89—90°, groſse Blätter aus Bzl.; sll. in A.; wl. in k. W.; l. in h. W.); giebt das *Platinsalz*, (gelbe, quadratische Blättchen). 4. *Base*, $C_{32}H_{36}N_6$ (F. 225°, weiſse Blättchen aus Ä., Bzl.; Nadeln aus A.); bildet mit SS. sehr leicht Salze (durch W. nicht zersetzt), giebt mit alkoh. Kalilauge und Chlf. die Carbylaminreaktion.

Die Isonitrosoverb. des Phenylacetons, C_6H_5.C(:NOH).CO.CH_3 giebt mit Hydroxylamin das *Dioxim* C_6H_5.C(NOH)—C(NOH)—CH_3 (F. 239—240°, Nadelbüschel, resp. Täfelchen aus verdünntem A.; identisch mit der Verb. von Müller und v. Pechmann, **89**. II. 753), welches mittels Sn und HCl den Körper (VIII.) (farblose

VIII.

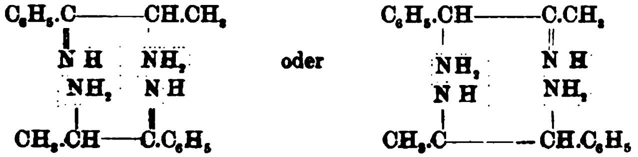


oder

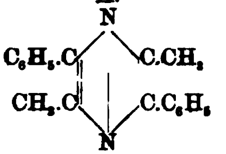


Nadeln) liefert, der durch NaOH sowohl Dimethyldiphenylpyrazin als auch Dihydrodimethyldiphenylpyrazin resultieren läſst. Unter NH_3-Abspaltung entsteht zunächst das Kondensationsprod. (IX.), welches teilweise unter Verlust von 2H in das Pyrazin (X.) übergeht, teilweise als Dihydropyrazin erhalten wird oder in das am N hydrierte Pyrazin (XI.) übergeht.

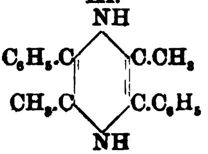
IX.



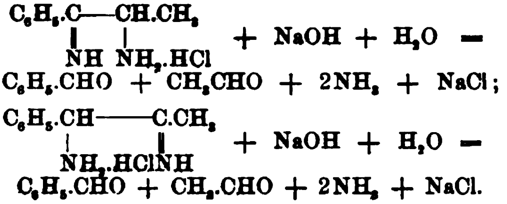
X.



XI.

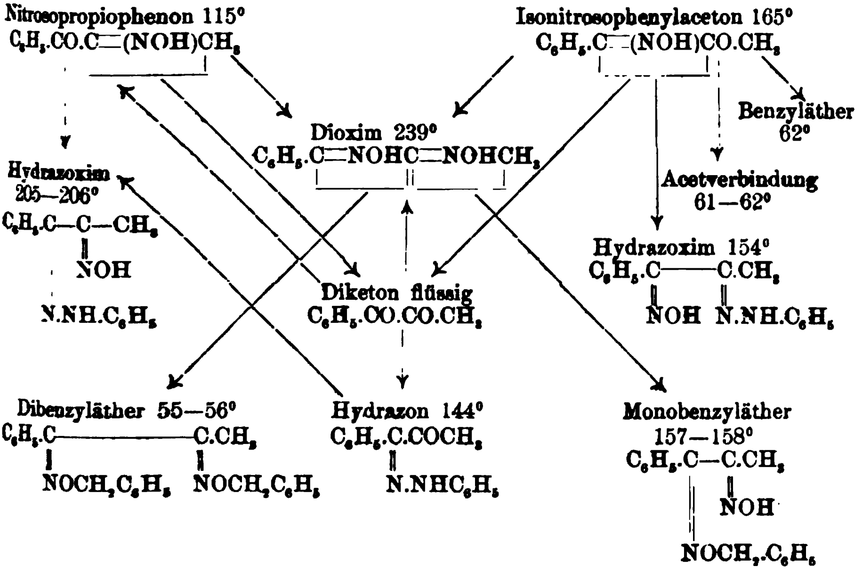


Die Zersetzungsprodd. Benzaldehyd und Ammoniak erklären sich dadurch, daſs ein Molekül des salzsauren Salzes durch NaOH unter Aufnahme von $2H_2O$ in Benzaldehyd, Ammoniak und Acetaldehyd zerfällt:



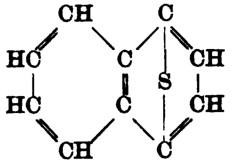
Wie aus folgendem Schema ersichtlich ist, giebt das *Hydrazon* (F. 144°) das bei 205—206° schm. *Hydrazoxim*, die gleiche Verb. giebt auch das *Nitrosopropiophenon*, während das *Isonitrosophenylaceton* das bei 154° schm. *Hydrazoxim* liefert.

Es kommt demnach dem *Hydrazon* des Methylphenyldiketons die in dem Schema beigefügte Formel zu:



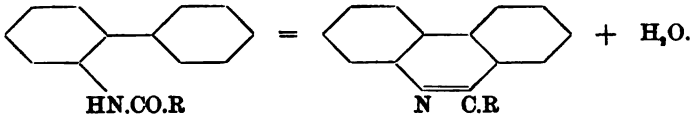
(LIEBIG's Ann. **291**. 253—97. 28/4. [29/2.] Darmstadt. Chem. Lab. der technischen Hochschule.) WACHTER.

A. D. Herzfelder, *Das α_1-α_2-Thionaphtalin und einige seiner Derivate.* (Vorl. Mitt. **95**. II. 365.) 150 g α-Nitronaphtalin wurden mit ca. 30 g S auf freier Flamme erhitzt und nach dem Schmelzen auf 270° gebracht, wobei plötzlich SO_2 entweicht u. viel Nitronaphtalin mit sich reifst. Die Fl. erstarrt nach beendeter Rk. zu einer schwarzen, spröden, leicht pulverisierbaren M., die aus Kohle, Nitronaphtalin etwas S und einem neuen Körper besteht. Das Nitronaphtalin extrahiert man mit A. und Ä. u. fällt aus der Chlf.- oder Schwefelkohlenstofflsg. den neuen Körper als dunkelgrünes, amorphes Pulver. Die Fällung mufs mehrmals wiederholt werden, bis das Endprod. konstant 19,5 S enthält, die zur Konstitution gehören. Krystallinisch konnte die Verb. nicht erhalten werden. Dieselbe ist mit W. nicht destillierbar, in Chlf., Schwefelkohlenstoff, Amylacetat, Nitrobenzol etc. zwar l., aber nur in geringen Mengen. F. 155°. D. 1,225. Stickstoff fehlt, von S fanden sich 19,54%. Die weitere Unters. führte auf die Formel:



also auf $\alpha_1\alpha_2$-Thionaphtalin. Von Derivaten wurden dargestellt ein lichtgrünes Monobromthionaphtalin, ein graues Bariumsalz und ein schwarzes Bleisalz der Schwefelsäure, schliefslich ein ziegelrotes und ein rostbraunes Prod. mit Salpetersäure. Alle diese Derivate bedürfen noch einer genaueren Untersuchung. (Math. Naturw. Ber. Ungarn **13**. I. 28—36.) HAZARD.

Amé Pictet und **A. Hubert**, *Über eine neue Synthese der Phenanthridinbasen.* Analog der Synthese der Akridine aus Diphenylamin von BERNTHSEN werden die Acyl-o-aminodiphenyle durch Schm. mit Chlorzink bei 250—300° in Phenanthridine übergeführt:



Dem Prod. der Rk. entzieht HCl die Basen; aus der Lsg. werden dieselben durch NaOH in Freiheit gesetzt u. mit Ä. extrahiert. — Aus Aminodiphenyl u. Ameisens. entsteht *o-Formaminodiphenyl*, welches durch Schm. mit Chlorzink in Phenanthridin übergeführt wird. — o-Acetaminodiphenyl von GRAEBE und RATEANU liefert bei der Chlorzinkschmelze *ms-Methylphenanthridin*, welches über seiner Quecksilberverb. gereinigt wird, über 360° destilliert, aus sd. Lg. krystallisiert und bei 85° schm.; sein Chlorhydrat schm. bei 285°, Nitrat und Sulfat sind ll. in W., das Chloroplatinat F. 272°, krystallisiert mit $2H_2O$, das Chloraurat schmilzt bei 163—164°, das Chlormerkurat bei 247°, das Pikrat bei 233°, das Dichromat bei 270° noch nicht, das Jodmethylat bei 246—247°. — Aus Aminodiphenyl u. Propionsäureanhydrid erhält man *o-Propionaminodiphenyl*, F. 65°; hieraus *ms-Äthylphenanthridin*, F. 54—55°, Nadeln aus Lg., dessen Chlorhydrat bei 205°, dessen Chloroplatinat bei 241—242°, dessen Chloraurat bei 149°, dessen Chlormerkurat bei 214°, dessen Pikrat gegen 210° schm. — Aus Aminodiphenyl, Benzoylchlorid u. NaOH erhält man *o-Benzaminodiphenyl*, F. 85—86°, aus diesem durch Chlorzinkschmelze *ms-Phenylphenanthridin*, F. 109°, K. über 400°, welches über sein Chlorhydrat gereinigt wird. Sein Chlorhydrat krystallisiert mit H_2O, schm. bei 95—96°, erstarrt dann wieder und schm. wieder bei 220°. Sein Nitrat schm. bei 205°, sein Chlormerkurat gegen 220°, sein Pikrat bei 242°, sein Chloroplatinat zers. sich gegen 300°, ohne zu schm. — Aus Chlorkohlen-

säureester und Aminodiphenyl erhält man *o-Diphenylurethan*, F. 186°, welches durch Chlorzinkschmelze in Phenanthridon übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1182 bis 1189. 11/5. [11/4.] Genf. Univ.-Lab.) Fromm.

Amé Pictet und **A. Hubert**, *Über eine eigentümliche Bildung des Akridons.* Durch wasserentziehende Mittel (Chlorzink, H_2SO_4, P_2O_5 etc.) ist es bisher nicht gelungen, Salicylanilid in Phenanthridon überzuführen. Auch bei der trockenen Dest. entsteht diese Verb. nicht, wohl aber ein Sublimat in gelben Nadeln u. ein kohliger Rückstand, welche aus Akridon bestehen oder es doch zum gröſsten Teil enthalten. Als wahrscheinlichste Erklärung dieser merkwürdigen Rk. sehen Vff. die folgende an. Die Hydroxyl- und die Anilinogruppen des Salicylanilids wechseln bei hoher Temperatur ihre Plätze, so daſs Phenylanthranilsäure entsteht:

$$C_6H_4{<}^{CO.NH.C_6H_5}_{OH} = C_6H_4{<}^{COOH}_{NH.C_6H_5}.$$

Die letztere geht durch Abspaltung von W. in Akridon über.

$$C_6H_4{<}^{COOH}_{NH.C_6H_5} = C_6H_4{<}^{CO}_{NH}{>}C_6H_4 + H_2O.$$

Die Ggw. von Diphenylamin im Destillat macht diese Auffassung wahrscheinlich; denn dieses Amin verdankt seine Entstehung offenbar einem partiellen Zerfall der Phenylanthranils. unter Abspaltung von CO_2. — *Salicyl-o-toluid*, F. 144°, gewonnen mit Hilfe von Phosphoroxychlorid, liefert, analog behandelt, das bereits bekannte o-(4)-Methylakridon. Ebenso entsteht aus Salicyl-p-toluid das entsprechende bereits bekannte p-Methylakridon (2-Methylakridon), F. 338°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1189—91. 11/5. [11/4.] Genf. Univ.-Lab.) Fromm.

Alfonso Cossa, *Neue Untersuchungen über die Anderson'sche Reaktion* (vergl. **94**. II. 210). Die Reaktion von Anderson (Elimination von 2 HCl), welche für Chloroplatinate und Chloroplatinite der Pyridinbasen charakteristisch ist, tritt auch beim Pyridinchloropalladit und bei den Chlorpalladiten und Chloroplatiniten anderer Basen ein. Bei der Vereinigung neutraler Lösungen von Pyridinchlorhydrat und Kaliumpalladit entsteht das Pyridinchloropalladit nur ephemer, indem sich alsbald Krystalle des *Palladosopyridinchlorürs*, $Pd(C_5H_5N)_2Cl_2$, abscheiden. — Auch das Anilinchloropalladit verliert fast ebenso schnell 2 HCl, um in *Palladosoanilinchlorür* überzugehen. — Anilinchloroplatinit muſs auf etwa 60° erwärmt werden, um in Platosanilinchlorür verwandelt zu werden. — Ähnlich verhält sich das p-Toluidinchloropalladit; aus p-Toluidinchlorhydrat u. Kaliumchloroplatinit entsteht langsam in der Kälte, rasch in der Nähe des K. die intermediäre Verb. $Pt(C_7H_7NH_2)Cl_2$, $(C_7H_7NH_2.HCl)_2PtCl_2$. — Auch die entsprechenden Verbb. des Monobenzylamins folgen der Rk. von Anderson. — Der Eintritt dieser Rk. ist nicht nur von Temperatur und Konzentration, sondern auch von der Menge der ausgeschiedenen HCl abhängig. Es gelingt, den Verlauf der Rk. zu einem quantitativen zu machen, wenn man die abgespaltene HCl (z. B. durch Calcit) entfernt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. I. 245—46. 12/4.) Fromm.

A. P. N. Franchimont u. **H. van Erp**, *Das Oxalpiperidid und seine Reaktion mit Salpetersäure.* Oxalpiperidid, nach C. Schotten und nach Kamensky dargestellt, schm. bei 89—90° und l. sich in konz HNO_3 unter schwacher Wärmeentw. ohne heftige Rk. Einige Tage über KOH in vacuo getrocknet, bildet das Reaktionsprod. eine zerflieſsliche, krystallisierte M., welche durch Kaliumdicarbonat oder Bariumcarbonat Oxalpiperidid zurückliefert. Durch Bestimmung der HNO_3 im Reaktionsprod. nach mehrtägigem und nach zweimonatlichem Verweilen über KOH in vacuo wird wahrscheinlich gemacht, daſs das Oxalpiperidid eine Verb. mit 2 HNO_3 bildet,

welche einen Teil der S. in salpetersäurefreier Atmosphäre verliert. — Der Rest der Oxalsäure schützt demnach die an den Stickstoff gebundenen Gruppen vor dem Angriff der HNO_3, während andere Gruppen den entgegengesetzten Einfluſs ausüben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 66—68.) FROMM.

A. P. N. Franchimont und **H. J. Taverne**, *Einige Piperidide und ihre Reaktionen mit Salpetersäure.* Durch Einw. von Trichloracetylchlorid auf Piperidin, beide in äth. Lsg., entsteht *Trichloracetpiperidid*, F. 45°, unl. in W., ll. in Ä. u. PAe. Diese Verb. löst sich in HNO_3 mit sehr schwacher Wärmeentwickelung u. wird aus dieser Lsg. nach $1^1/_2$ Stunde durch Bariumcarbonat zum gröſsten Teil unverändert wieder abgeschieden. Nach 24-stünd. Verweilen in einer trockenen Atmosphäre kann aus der HNO_3-Lsg. die unveränderte Verb. nicht mehr abgeschieden werden. — Benzolsulfonpiperidid von HINSBERG u. SCHOTTEN wird durch absolute HNO_3 zers. unter Bildung von *Nitropiperidin*, F. —5°. Diese Zers. verläuft also ebenso wie die des Benzolsulfondimethylamids. — 1 g Pikrylpiperidid von TURPIN und SCHOTTEN, gel. in 5 g Eg., mit 5 g absoluter eiskalter HNO_3 versetzt und dann sofort in Eiswasser gegossen, liefert orangerote Nadeln, F. 195°, krystallisierbar aus warmem A., welche als *Pikrylnitrodehydropiperidid* angesprochen werden. Diese Verb. l. sich in warmer KOH unter Zers. und Bildung von Kaliumpikrat. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 69—75.) FROMM.

W. Roth, *Über β-Naphtylpiperidin und β-Naphtyl-α-pipecolin* (vergl. J. ABEL, **96**. I. 447). β-Naphtol u. Piperidin bilden bei 250—260° *β-Naphtylpiperidin*, F. 56°, dessen Chlorhydrat bei 214°, dessen Sulfat bei 105°, dessen Goldsalz bei 131—132°, dessen Pikrat bei 188° schm.; Nitrat und Ferrocyanat zers. sich leicht. Durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol entsteht aus dieser Base *Tetrahydro-β-naphtylpiperidin*, K_{749}. 274—276°, K_{24}. 190—196°, dessen Chlorhydrat bei 210—211°, dessen Platindoppelsalz bei 156—159°, dessen Goldsalz bei 135°, dessen Pikrat bei 166° schm. Die reduzierte Base ist aromatischer Natur, was auſser durch ihr sonstiges Verhalten dadurch bewiesen wird, daſs sie zu Adipinsäure oxydiert werden kann. — Durch Einw. von α-Nitro-β-naphtol auf Piperidin entsteht *α-Nitro-β-naphtylpiperidin*, dessen Verhalten dem des α-Nitro-α-naphtylpiperidins durchaus entspricht. — Aus β-Naphtol u. α-Pipecolin entsteht bei 250—260° unter Wasserabspaltung β-Naphtyl-α-pipecolin, K_{10}. 186—190°, dessen Chlorhydrat glänzende Krystalle bildet, dessen Platindoppelsalz bei 145°, dessen Pikrat bei 153—154° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1175 bis 1181. 11/5. [9/4.] Breslau. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Physiologische Chemie.

O. Hesse, *Über die Wurzel von Rumex nepalensis Wall.* Nach der Unters. von D. HOOPER sollte in der Wurzel von Rumex nepalensis Wall., einer in Madras und anderen Teilen Indiens sehr häufig wachsenden Rumexart, welche wegen ihrer adstringierenden Eigenschaften bekannt ist u. teils zu Medizin, teils zum Färben verwendet wird, *Chrysophansäure* sein. Die auf Wunsch HOOPER's vom Vf. wiederholte Unters. ergab nun die Abwesenheit von Chrysophansäure u. das Vorhandensein folgender drei Verbb.: 1. *Rumicin*, $C_{15}H_{10}O_4$ (F. 186—188°, metallglänzende, goldgelbe Blättchen, ll. in h. A., Aceton, Eg., Chlf.; kl. in PAe., Lg.; Lsg. in KOH purpurrot; mit wss. $KHCO_3$-Lsg. schwach rosa; mit konz. H_2SO_4 purpurfarben), erhalten aus Acetonlösung; isomer mit Chrysophansäure, von welcher die Verb. sich wesentlich nur durch den Schmelzpunkt unterscheidet. — 2. *Nepalin*, $C_{17}H_{14}O_4$, nicht $C_{16}H_{12}O_4$ (S. 712) (F. 136° zu roter Fl.; orangefarbene, mikr. Nadeln; ll. in h. Eg., Bzl., Chlf.; l. in A., Aceton, Ä.; wl. in k. Eg.; swl. in PAe.; mit KOH-Lauge pur-

purne Lsg.; in konz. H_2SO_4 blutrote Lsg., durch W. als gelbe Flocken wieder abgeschieden), erhalten aus Bzl. als hauptsächlichster Bestandteil der Wurzel; giebt mit Essigsäureanhydrid bei 140—150° (Rohr) das *Diacetylnepalin*, $C_{17}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$, (F. 181° zu schwarzer Fl.; bei gegen 170° Dunkelfärbung; bräunlich-gelbe, glänzende Krystalle, meist Rhomboëder). — 3. *Nepodin*, $C_{18}H_{16}O_4$ (F. 158°, grünlichgelbe Prismen aus Bzl.-PAe.; äufserst spröde; zll. in A., Aceton, Ä., Chlf., Eg.; sll. in Bzl.; ll. in wss. Na_2CO_3, K_2CO_3, und zwar gelbbraun mit einem Stich ins Rote; Lsg. in konz. H_2SO_4 intensiv gelbrot, durch W. wieder in gelben Flocken abgeschieden), erhalten aus Bzl.-PAe.; giebt mit Essigsäureanhydrid (bei 85°; 6 Stdn.) das *Diacetylnepodin*, $C_{18}H_{14}(C_2H_3O)_2O_4$ (F. 198° unter Zers.; bei gegen 180° Dunkelfärbung; tafelförmig; blafsgelbe Rhomboëder). — Die fragliche Rumexart enthält demnach eine ganz andere Reihe von Stoffen, als die damit verwandte Rheumart, welche die Rhabarber liefert. Obige Verbb. sind als Homologe aufzufassen, und scheint das zwischen Rumicin und Nepalin liegende Glied zu fehlen. Das Rumicin würde das Bindeglied zwischen den Rumex- u. den Rheumstoffen bilden. Unaufgeklärt ist noch die Thatsache, dafs Rumicin bei der Reduktion mit HJ denselben Körper giebt, wie die Chrysophansäure (Chrysophananhydanthron, **95**. I. 844). (LIEBIG's Ann. **291**. 305—12. 28/4. [27/2].) WACHTER.

E. Schulze, *Über das Vorkommen von Nitraten in Keimpflanzen.* Ebenso wie Vf. früher hat BELZUNG (Annales des sciences naturelles, VII. série, Botanique, **15**. 249) in den Keimpflanzen von Cucurbita pepo Kaliumnitrat aufgefunden. Der von letzterem gezogene Schlufs, dafs hier an Stelle der gewöhnlich auftretenden Amide Nitrate gebildet werden, ist nach den Verss. des Vf.'s ungerechtfertigt, da die auf Gaze mit W. gezogenen Keimpflanzen keine Nitrate enthalten, so dafs anzunehmen ist, dafs bei den auf Sand gezogenen Pflanzen die Nitrate von aufserhalb aufgenommen worden sind. Nitrate sind also nicht als Stoffwechselprodukte der Keimpflanzen anzusehen. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 82—89. 16/5. [28/3.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnikums.) SIEGFRIED.

E. Schulze und **E. Winterstein**, *Über einen phosphorhaltigen Bestandteil der Pflanzensamen.* Die nähere Unters. des von PALLADIN (**94**. II. 291) bei der Darst. von Eiweifs erhaltenen Nebenprod. ergab, dafs es stickstofffrei und stark phosphorhaltig ist. Zur Darst. wurden 2 kg fein zerriebener, entfetteter Samen von Sinapis nigra mit 15 l 10%iger Kochsalzlsg. 2 Tage bei Zimmertemperatur digeriert. Dieser Extrakt wurde durch Sd. vom Eiweifs befreit. Die nach dem Erkalten filtrierte Fl. trübte sich beim Erhitzen und wurde beim Erkalten wieder klar. Durch Filtration der h. Lsg., Auswaschen mit W., A. und Ä. wurden 17 g der Substanz erhalten. Dieselbe ist eine weifse, amorphe M., ll. in verd. Minerals. und verd. Essigs. Sie ist in W. u. 10%iger Kochsalzlsg. unl., so dafs anzunehmen ist, dafs die ursprüngliche Lsg. in der Kochsalzlsg. durch Bestandteile der Samen bedingt wird.

Die Analysen ergaben 9,65% C, 2,83% H, 67,88% Asche, 34,66% P_2O_5. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 90—94. 16/5. [28/3.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechnikums.) SIEGFRIED.

Charles E. Coates u. **W. R. Dodson**, *Stickstoffassimilation der Baumwollpflanze.* Verss. über die N-Assimilation der Malvaceen lagen bisher noch nicht vor. Ausgehend von der Thatsache, dafs die Baumwollpflanze sehr viel N enthält, glaubten Vff., dafs dieselbe ähnlich den Leguminosen N aus der Luft entnähme. Die nach HELLRIEGEL's Verff. angestellten Verss. lehrten jedoch, dafs die Baumwollpflanze atmosphärischen N nicht zu assimilieren vermag. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 425—28. Mai. [3/3.] Louisiana. Chem. Lab. Univ.) HEFELMANN.

A. Strasser, *Über chemische Veränderungen im Blut und Harn.* Die in Gemeinschaft mit D. KUTHY ausgeführten Unterss. hatten den Zweck, den Einfluſs heiſser und kalter Bäder auf den Säure-, resp. Alkaleszenzgrad des Harnes u. Blutes festzustellen. Nach heiſsen Bädern ergab sich in beiden Fll. eine übereinstimmende Steigerung der Acidität, nach kalten Bädern eine solche in der Alkaleszenz. Vf. stellt für diese Erscheinung eine Hypothese auf, wonach die Säureproduktion, analog der Alkaleszenzverminderung bei Fieber, aus der Erhitzung u. dem starkgesteigerten Zerfalle, die Alkalibildung nach kalten Bädern aus einer vollständigen Verbrennung der auf dem Wege der Oxydation stehengebliebenen und im Sinne von KRAUS Säuerung bedingenden intermediären s. Prodd. zu CO_2 erklärt wird. Von Seiten des Gaswechsels erscheint die Erklärung schwieriger, da die CO_2-Abgabe sowohl bei heiſsen wie kalten Bädern gesteigert ist, wenn auch in letzterem Falle weit stärker. Eine CO_2-Abgabe im Blute muſs zu einer Vermehrung der alk. reagierenden Phosphate führen, die bei Schwankungen des CO_2-Gehaltes eine kompensatorische Rolle spielen. (Wien. Klin. W. **9.** 447—48. [6/5*.] Wien. med. Club.) PROSKAUER.

A. Kossel und **Albert Neumann**, *Über Nucleïnsäure und Thyminsäure.* Vff. haben früher (**94.** I. 40) angegeben, daſs durch Spaltung der Nucleïns. eine *Thyminsäure* u. eine *Paranucleïnsäure* entstünden. Nachdem die weitere Untersuchung die Identität beider SS. ergeben hat, behalten Vff. den Namen Thymins. bei u. behalten sich die Bezeichnung Paranucleïns. für diejenige S. vor, welche möglicherweise aus den Paranucleïnen in analoger Weise hervorgeht, wie die Nucleïns. aus den Nucleïnen. I. Spaltung der Thymusnucleïns. in die Thymins. und die Nucleïnbasen (Adenin, Guanin und Cytosin). Nachdem gefunden wurde, daſs die Nucleïns. aus Thymus nicht nur Adenin, sondern auch Cytosin neben Thymins. bei der Spaltung liefert, wird der Name *Adenylsäure* als unberechtigt für die *Thymusnucleïnsäure* aufgegeben. Zur Spaltung dieser S. durch W. werden 10 g der S. in 500 ccm auf Wasserbadtemperatur erwärmtes W. gegeben. Nach 10 Min. langem Erwärmen auf dem Wasserbade unter gutem Umrühren wird filtriert u. eine Probe mit Salzs. auf Nucleïns. geprüft. Entsteht ein Nd., so wird weiter auf dem Wasserbade erhitzt. Eine andere Probe wird mit Barytwasser versetzt. Ein Nd. zeigt an, daſs zu lange erhitzt ist, denn aus der Thymins. ist ein Teil der Phosphors. abgespalten. — Zu dem ganzen Filtrate wird Barytwasser bis zur schwach alk. Rk. gegeben. Nach einem Tage hat sich sämtliches Guanin abgeschieden, während Adenin, Cytosin u. Thymins. in Lsg. bleiben. Das Guanin wurde als Sulfat krystallisiert u. analysiert. Die vom Guanin abfiltrierte Lsg. wird in das 1,5-fache Volum A. gegossen, wodurch thyminsaurer Baryt allmählich zur Abscheidung gelangt, während Adenin und Cytosin im A. gel. bleibt. Nach Eindampfen dieser alkoh. Lsg., Behandeln mit Schwefels. wird das Adenin mit ammoniakalischer Silberlsg. in der Wärme gefällt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten Cytosinsilber ab (vgl. **94.** II. 708). — Eigenschaften und Zus. des thyminsauren Baryts. Der in klebrigen Massen ausgeschiedene thyminsaure Baryt wird in W. gel., die Lsg. in die dreifache Menge A. nötigenfalls unter Zusatz von Chlorbarium gegossen. Dies Umfällen wird so oft wiederholt, bis das Salz als weiſse, pulverige Fällung erhalten wird. Das Barytsalz ist in W. ll., verliert bei 100° langsam W. und ist wasserfrei sehr hygroskopisch. Die Analysen führten zu der Formel: $C_{16}H_{22}N_3P_2O_{12}Ba$. — III. Vergleichung der Eigenschaften der Thymusnucleïns. mit denen der Thymins. Thymins. ist in k. W. ll., Nucleïns. swl., erstere wird durch Mineralss. aus der wss. Lsg. nicht gefällt, letztere wird gefällt. Beide SS. geben in essigsaurer Lsg. mit Eiweiſs- oder Peptonlösung Fällungen, die der Nucleïns. sind in Salzs. swl., die der Thymins. ll. Die Nucleïnbasen sind in den Nucleïnss. nicht in salzartiger, sondern in organ. Bindung enthalten. (Ztschr. Physiol. Chem. **22.** 74—81. 16/5.) SIEGFRIED.

Th. Richard Krüger, *Über die Abspaltung von Kohlensäure aus Phosphorfleischsäure durch Hydrolyse.* Vf. hat quantitativ die aus Phosphorfleischs. durch Kochen mit verd. Schwefels. abspaltbare Kohlens. (S. 1107) bestimmt. Auf 1 g Phosphorfleischsäurestickstoff kommen 0,4091 g abspaltbare Kohlens., demnach auf 1 Atom Phosphor 1 Mol.; also spaltet wahrscheinlich 1 Mol. Phosphorfleischs. 1 Mol. Kohlens. ab. — Zur Beantwortung der Frage: Finden sich in den Muskelextrakten außer der Phosphorfleischs. noch andere Substanzen, die bei der Hydrolyse Kohlens. abspalten? wurde in Lsg. von Fleischextrakt einesteils direkt die beim Kochen mit Schwefels. abspaltbare Kohlens., anderenteils der Gehalt an Phosphorfleischs. bestimmt. Es ergab sich das Resultat, daſs aus Muskelextrakten sich weniger Kohlens. durch Hydrolyse abspalten läſst, als dem Gehalte an Phosphorfleischs. entspricht. Deshalb ist in Übereinstimmung mit der vom Ref. früher ausgesprochenen Vermutung anzunehmen, daſs nur ein Teil der Phosphorfleischs. im Muskel als solche vorhanden ist, ein Teil als eine Substanz, die erst durch Behandeln mit Eisenchlorid in die S. übergeht. Thatsächlich lieferten Extraktlsgg. nach Kochen mit Eisenchlorid die ihrem Gehalte an Phosphorfleischs. entsprechenden Mengen Kohlens. bei der Hydrolyse. Deshalb kommen im eiweiſsfreien Muskelextrakt auſser der Phosphorfleischs. keine nennenswerten Mengen anderer Substanzen vor, welche Kohlens. bei der Hydrolyse liefern. (Ztschr. Physiolog. Chem. **22**. 95—102. 16/5. [31/3.] Leipzig. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) Siegfried.

A. Lübbert, *Über die Natur der Giftwirkung peptonisierender Bakterien der Milch.* Vf. hat einige der von Flügge (**94**. II. 385) beschriebenen peptonisierenden Bakterien der Milch auf ihre Giftwirkung untersucht. Von dem einen dieser Mikroorganismen (Bac. I bezeichnet) wird das Caseïn unter Peptonbildung angegriffen, u. zwar nahm der Caseïngehalt in einem Falle von 3,33% bis 2,133% nach eintägigem Wachstum, auf 1,403% nach 6 Tagen und auf 0,735% nach 12 Tagen ab; bei einem zweiten Vers. betrug die Abnahme von 3,329% auf 2,4%, bezw. 1,184%, bezw. 0,874%. Fett und Milchzucker lieſsen dabei keine Verminderung erkennen. Aus den Eiweiſskörpern entstehen in erster Linien *Caseosen*, von denen ein Teil durch $CuSO_4$ fällt, während ein anderer Teil durch $(NH_4)_2SO_4$ aussalzbar ist. Bei der folgenden Peptonbildung macht der Abbauprozeſs Halt; Amidoverbb. entstehen nicht. Meerschweinchen, welche mit der in diesem Sinne veränderten Milch gefüttert wurden, starben nach vier Tagen; junge Hunde erkrankten nach Aufnahme der Milch an Diarrhöe und gingen ebenfalls zu Grunde. Ältere Hunde dagegen erlitten keinen Schaden. Weitere Verss. ergaben, daſs die giftigen Substanzen der zersetzten Milch nicht in einem Stoffwechselprod. der Bacillen zu suchen sind, sondern in der Leibessubstanz dieser letzteren selbst enthalten sein müssen. Dieses Ergebnis wurde nicht allein durch Fütterungsverss., sondern auch durch intraperitoneale Injektionen mit Bacillen bestätigt, während die Filtrate der Kulturfll. unwirksam waren. Auf Grund welcher chem. Prozesse die letzteren ihre toxische Wirk. ausüben, konnte nicht entschieden werden. Die Verdauungssäfte vermögen aus den Bacillen ein Gift nicht in Lsg. zu bringen; die gemachten Beobachtungen lassen aber die Annahme zu, daſs der lebende Organismus leicht die Bacillenmembran löst und das Bakterienproteïn in Freiheit setzt. Die durch Chlf. oder Kochen getötete Agarkultur ist ebenso ungiftig, wie die gekochte Milch. Daſs diesem Flügge'schen Bac. I eine Rolle in der Ätiologie der Sommerdiarrhöen zuerkannt werden muſs, liegt diesen Verss. zu Folge auf der Hand. Die Isolierung des Bacillus aus dem letzteren enthaltenden Milchkoth gelingt, sobald man diesen ausfaulen läſst, wobei der Bacillus sehr widerstandsfähige Sporen bildet. Vf. stellt weitere Mitteilungen über andere toxisch wirkende, peptonisierende Milchbakterien in Aussicht und stellt sich in der Frage der Ernährung der Säuglinge mit gekochter Milch auf den wohl unzweifelhaft richtigen Standpunkt Flügge's. (Z. Hyg. **22**. 1—11. Hyg. Inst. Breslau.) Proskauer.

Ernst Haupt, *Wie beeinflussen organische Basen die Reaktion des Harns und seine Lösungsfähigkeit für Harnsäure.* Die Verss. erstreckten sich auf Natriumdicarbonat, Lysidin, Piperazin und zeigten, dafs die angewandten organ. Basen den Körper unzersetzt passieren, und dafs keine nennenswerte Abspaltung von NH_3, die einer Entwertung der organ. Base als harnsäurelösendes Mittel gleichzusetzen wäre, im Organismus statthat. In zweiter Linie wurde geprüft, ob ein durch Verabreichung von anorg. Alkali und ein durch Darreichung einer org. Base alkalisch gemachter, bezw. in seiner Rk. in gleichem Mafse veränderter Urin in demselben oder in verschiedenem Mafse harnsäurelösende Kraft besitzt, mit anderen Worten, ob in dem durch Übertritt der org. Base in seiner Acidität herabgesetzten Urin neben der Zunahme an Dinatriumphosphat noch ein basisches phosphors. Salz der organ. Base oder gar diese selbst in freiem Zustande die Zunahme der harnsäurelösenden Eigenschaft des Urins bedingt. Dabei steigerte sich bei Lysidin, wie bei Natriumdicarbonat, bezw. bei der durch org. und anorg. Alkalien bedingten Verminderung der Urinacidität die harnsäurelösende Eigenschaft des Urins etwa in gleicher Weise. Diese Harnsäurelösungsfähigkeit des Harns scheint im wesentlichen von der Alkalescenz (Gehalt an Dinatriumphosphat) und nicht von einer direkten Einw. der in den Harn übergetretenen Base auf die Harns. abhängig zu sein. (Diss. Berlin 1895. II. Med. Klinik. Berlin.) PROSKAUER.

Richard Benjamin, *Beitrag zur Lehre von der Labgerinnung.* Vf. prüfte die Angaben von R. PETERS (**94**. II. 1045) nach über das Verhalten des Lab gegenüber dem Caseïn der Milch und anderen Eiweifskörpern tierischen u. pflanzl. Ursprunges und wandte dazu das „BYK'sche reine Naturlab" an. Am schnellsten gerinnt die Milch, wie bekannt, bei saurer Reaktion, langsamer bei neutraler; allzu alkal. Beschaffenheit der Milch hebt die Gerinnung ganz auf; etwas langsamer vollzog sich die Gerinnung bei Ggw. von Chlf., noch langsamer die mit W. verdünnte Milch. Entgegen den Angaben von EUGLING u. SCHAFFER wurde festgestellt, dafs gekochte Milch ebenfalls gerinne; dagegen war weder eine vom Vf. selbst sterilisierte, noch die im Handel befindliche sterilisierte Milch auf irgend eine Weise durch Lab zur Koagulation zu bringen. KNO_3, Salmiak, Ammoniumsulfat wirkten hemmend auf die Labgerinnung ein. Frisch bereitete Lablsgg. erwiesen sich nicht so wirksam, als einen Tag alte, aufserdem liefs sich eine gerinnungsfördernde Wirkung ganz kleiner Quantitäten von Chlf. feststellen, wogegen gröfsere Mengen hemmend waren. — Durch S. ausgefälltes und mit Kalkw. wieder gelöstes Caseïn zeigte keine typische Gerinnung mehr, wenn Lablsg. oder Lab in Substanz zugesetzt wurde. (Das Handelspepsin erwies sich bei einem gelegentlichen Vers. frei von Lab, es bewirkte keine Gerinnung.) Den von HAMMARSTEN ausgesprochenen Satz, dafs die Calciumcaseïnverbb bei Abwesenheit von Kalksalzen ungerinnbar sind für Lab, fand Vf. bestätigt. Nur das für Phenolphtaleïn saure Dicalciumcaseïn ist gerinnbar, wenn neben demselben ein l. Kalksalz vorhanden ist, und zwar ist die Vollständigkeit und Art der Gerinnung abhängig von dem Verhältnis, in welchem l. Kalksalz und Dicalciumcaseïn in der Lsg. vorhanden ist. Genau so, wie COURANT (**91**. II. 635) angegeben hat, erhält man auch eine gerinnbare Lsg., wenn man zu der Lsg. von Caseïn und Kalkwasser Normalschwefels. und Lab zufügt. Der Satz, den COURANT aufstellte, dafs alle mit Lab gerinnenden Caseïnlsgg., ebenso wie Milch für Lacmoid alk., für Phenolphtaleïn sauer reagieren, bestätigte sich vollständig. PETERS (l. c.) behauptet, dafs das von Lab zuerst nicht koagulierte Molkeneiweifs durch Lösen in Soda, Ausfällen mit S. u. Wiederlösen in Kalkw. der Labgerinnung wieder zugänglich gemacht werden könne; dem Vf. gelang dies aber nicht. Ebensowenig war es möglich, Hühnereiweifs- u. Kleberlösung zu koagulieren, oder durch Papayotin Milch gerinnen zu lassen. (Diss. Berlin 1896. Chem. Lab. Patholog. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

E. Baumann, *Über das normale Vorkommen des Jods im Tierkörper* (vgl. **96.** I. 314 u. 1005). *III. Mitteilung der Jodgehalte der Schilddrüsen von Menschen und Tieren.* Zur Bestimmung des Jods in den Schilddrüsen wurde die Methode von Rabourdin (**96.** I. 1006) verwendet. Um die Bildung von jodsaurem Salze bei der Veraschung zu vermeiden, wurde folgendermaſsen verfahren: Ca. 1 g der trockenen, fein gepulverten Drüse wird in einem Silbertiegel von 60—80 ccm Inhalt mit ca. 5 ccm W. übergossen u. nach Zugabe von 2—2,5 g reinen Ätznatrons bis zur völligen Verkohlung erhitzt. Nach Entfernung der Flamme wird ca. 1—1,5 g fein gepulverten Salpeters hinzugegeben, worauf in wenigen Sekunden die Kohle völlig verbrennt. Die Schmelze wird in ca. 50 ccm W. gel., filtriert, mit Schwefels. (1 : 4) angesäuert, mit 10 ccm Chlf. geschüttelt und die Mischung in den Beobachtungscylinder übergeführt. Zum Vergleich wird in gleichweiten Cylindern in der gleichen Menge Chlf. das aus Jodkaliumlsgg. von bekanntem Gehalt (1 ccm = 0,001 g Jodkalium = 0,000 77 g Jod, resp. 0,0001 g Jodkalium = 0,000 077 g Jod) durch Natriumnitrit u. Schwefels. frei gemachte Jod gelöst. Hierbei wird durch einen Zusatz von 10 ccm einer konz. Glaubersalzlsg. das Milchigwerden der Chlflsg. vermieden.

Die Unters. 26 menschlicher Schilddrüsen aus Freiburg i. B. ergab im Mittel 8,2 g Trockengewicht und einen Jodgehalt von 0,33 mg in 1 g der trockenen Drüse, von 2,5 mg in der ganzen Drüse. 30 Schilddrüsen Erwachsener aus Hamburg hatten im Mittel 4,6 g Trockengewicht, 0,83 mg Jod in 1 g der trockenen Drüse, 3,83 mg Jod in der ganzen Drüse; 11 Schilddrüsen Erwachsener aus Berlin Trockengewicht 7,4 g, Jod in 1 g trockener Drüse 0,9 mg, Jod in der ganzen Drüse 6,6 mg. — In Freiburg also, wo der Kropf endemisch vorkommt, ist das Gewicht der Schilddrüsen wesentlich höher, und der Jodgehalt derselben wesentlich niedriger als in Hamburg und Berlin, wo Kröpfe nicht endemisch auftreten. In einzelnen Fällen wurde ein den Durchschnitt weit überragender Jodgehalt gefunden; in den meisten derselben hatte eine Aufnahme von Jod durch vorhergegangene Behandlung mit jodhaltigen Medikamenten stattgefunden.

Bei Kröpfen war in mehreren Fällen Jod gar nicht oder nur in Spuren vorhanden. Im Durchschnitt stimmte der absolute Gehalt der Kröpfe an Jod mit dem bei Freiburger Schilddrüsen gefundenen überein. In einigen Fällen wurden wesentlich gröſsere Mengen Jod in Kröpfen gefunden: 31,5 mg und 17,5 mg. Diese Anhäufung von Jod ist eine Folge von voraufgegangener Behandlung mit jodhaltigen Medikamenten. Eine solche Anhäufung ist noch mehrere Monate nach erfolgter Behandlung nachweisbar.

Bei 12 Freiburger Kindern bis zum Alter von 1,5 Jahren fand sich Jod nur dreimal in kleinen Mengen von 0,07—0,18 mg für eine Schilddrüse, in 9 Fällen konnte Jod nicht nachgewiesen werden. Das Trockengewicht der Schilddrüsen betrug im Mittel 1,5 g. Bei keinem von 6 Hamburger Kindern fehlte Jod ganz. Das mittlere Trockengewicht der Drüsen betrug nur 0,36 g, der mittlere Jodgehalt 0,26 mg. Bei 5 von 6 Berliner Kindern war Jod bestimmbar. Das Trockengewicht der Drüsen wurde im Mittel bestimmt zu 0,4 g, der Jodgehalt zu 0,09 mg.

Bei Kindern ist also der Jodgehalt absolut und relativ viel geringer als bei Erwachsenen. Der Unterschied im Jodgehalt der Schilddrüsen der Kinder aus Freiburg, Hamburg und Berlin ist noch gröſser, als der zwischen dem der Erwachsenen der verschiedenen Orte. Zwischen dem Jodgehalte der Schilddrüsen u. dem Vorkommen von Kröpfen in bestimmten Gegenden besteht also ein gewisser Zusammenhang.

Versuche an Hunden zeigen, das durch länger dauernde (4 Wochen) Fleischfütterung der Gehalt der Schilddrüsen an Jod auf ein Minimum vermindert wird. Verfütterung von Hundekuchen, welcher infolge eines Gehaltes an Zuckerrüben jodhaltig ist, vermehrt das Jod in der Schilddrüse, ebenso Verfütterung von Stockfischen. Die Schilddrüse eines Hundes, der äuſserlich mit Jodoform behandelt war,

enthielt 47,6 mg Jod. — Gewicht der trockenen Drüse und Jodgehalt derselben wurde bei verschiedenen Tieren ermittelt als: 5,5—7 g; 4,2—10,2 mg beim Pferde, 2,0 g; 3,0 mg beim Milchkalbe, 6,6 g; 9,9 g bei der Kuh, 3,2—5,3 g; 3,5—4,5 mg beim Ochsen, 7,5 g; 8,2 mg beim Farren, 3,2—8,0 g; Spuren — 0,96 mg beim Schwein. Gewicht der frischen Drüse beim Kaninchen 1,1 g, Jodgehalt 0,12 mg. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 1—17. 16/5.) SIEGFRIED.

George H. F. Nuttall und **H. Thierfelder**, *Tierisches Leben ohne Bakterien im Verdauungskanal. II. Mitteilung.* In Fortführung ihrer früher (S. 118) mitgeteilten Versuche zeigen Vff., daſs steril zur Welt gebrachte Meerschweinchen im sterilen App. nicht nur Milch, sondern auch vegetabilische Nahrung, Kakes, zu verdauen im stande sind, und daſs das Körpergewicht der Tiere unter diesen Verhältnissen zunimmt. Es lieſs sich ferner mit ziemlicher Sicherheit die Gegenwart von aromatischen Oxyss. nachweisen, so daſs die Angabe BAUMANN's, daſs aromatische Oxyss. auch unabhängig von der Darmfäulnis entstehen, bestätigt wird. Phenol, Kresol, Indol, Skatol, Brenzkatechin waren im Harn der Versuchstiere nicht nachweisbar. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 62—73. 16/5. [19/3.] Berlin. Chemische Abteilung des physiol. Instituts.) SIEGFRIED.

D. Lo Monaco, *Über die phyhiologische Wirkung einiger Derivate des Santonins.* Vf. will die physiologische Wirkung des Demotroposantonins und der santonigen SS., sowie einiger Spaltungsprodd. derselben untersuchen und giebt in der vorliegenden Einleitung einen kurzen Überblick über die von anderen Autoren aufgedeckten chemischen Beziehungen dieser Verbb. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. 279 bis 283. 12/4.) FROMM.

Medizinische Chemie.

W. Pascheles, *Über den Zuckergehalt pathologischer Flüssigkeiten.* Vf. untersuchte pathologische Fll. aus der Bauchhöhle, der Pleura, einer Hydrokele, den Inhalt von Blasen, die durch Kantharidenpflaster gezogen waren, sowie zur Kontrolle von Blutserum, um einerseits festzustellen, ob in jenen Fll. eine quantitativ bestimmbare Menge Zucker enthalten sei oder nicht, ob jener Körper wirklich nur eine CuO reduzierende Substanz sei, oder ob er sich sicher als Zucker erweisen lasse, und ob andererseits aus dem eventuellen Zuckergehalte irgend welche diagnostische Schlüsse gezogen werden können, insbesondere aber, ob, wie behauptet wird, der Nachweis bestimmbarer Zuckermengen für die Annahme eines chylösen Ergusses zu verwerten sei.

Vf. fand in allen untersuchten Fll. eine mittels FEHLING'scher Lsg. bestimmbare Menge Zucker, mit Ausnahme eines Empyems und zweier postmortal entnommener Ergüsse. Der Zuckergehalt betrug durchschnittlich bei sieben Exsudaten der Pleura 0,082 °/₀, vier Ascitesfl. ohne besondere Stauung im Pfortaderkreislauf 0,093 °/₀, neun Ascites bei Stauung der Pfortader 0,118 °/₀. Ein prinzipieller Unterschied zwischen Fll. der Pleura und des Abdomens scheint in bezug auf den Zuckergehalt nicht zu bestehen; es giebt aber Fälle, wo Pleurafl. relativ hohe (0,120 °/₀), Ascitesfl. niedere Zahlen (0,086 °/₀) aufweisen. Eine Differenz zwischen Trans- und Exsudaten, wie sie von manchen behauptet wird, nimmt Vf. nicht an. Die Anschauung, daſs beim Übergang gelöster Körper des Blutes in pathologische Fll. der Zucker keine Ausnahme mache, wird durch die Regelmäſsigkeit des Befundes in reinen Trans- u. Exsudaten bestätigt, wobei das Maximum der gefundenen Werte dem Zuckergehalte des Serums entspricht. Dabei kann der Zuckerwert der frisch gebildeten Fl. gegen den des normalen Serums etwas zurückbleiben (Vesikatorfl.). Für die Anschauung (SEEGEN), daſs in einzelnen Gefäſsgebieten (Pfortader) Differenzen im Zuckergehalte bestehen,

können die Zuckerbefunde der aus ihnen stammenden Ergüsse nicht mit Sicherheit herangezogen werden, da die entsprechenden Zahlen innerhalb derselben Breite schwankten, wenn sich auch im Durchschnitt Differenzen ergaben. (Wien. klinische Wchschr. **9**. 311—14. Wien.) PROSKAUER.

E. van Ermengem, *Untersuchung über Fälle von Fleischvergiftung mit Symptomen von Botulismus.* Vf. vermochte mit einem Schinken, der eine Reihe schwerer und selbst tödlicher Vergiftungen hervorgerufen hatte, bei verschiedenen Tierarten Symptome herbeizuführen, deren Verwandtschaft mit den durch die vergifteten Personen dargebotenen Erscheinungen unleugbar war. Die Katze scheint für die experimentellen Unterss. dieser Art sehr geeignet, dann kommt die Taube, das Kaninchen, Meerschweinchen u. schliefslich der Affe. Die patholog. Erscheinungen, welche der betreffende Schinken verursachte, sind nicht durch Ptomaine der gewöhnlichen Fäulnis verursacht, sondern durch eine spezifische Bakterienart, die vom Vf. *Bacillus botulinus* genannt wird, und durch deren spezifisches Gift. Der Bacillus botulinus ist ein Anaërobe, beweglich, mit Cilien versehen, bildet Endosporen und verflüssigt Gelatine schnell, namentlich bei Ggw. von Dextrose; Laktose bleibt unzers. Seine Kolonien besitzen ziemlich gute Unterschiedsmerkmale und einen schwach ranzigen Geruch, der aber durchaus nicht widerlich ist, wie derjenige vieler saprophytischer und pathogener Anaëroben. Der Bac. botulinus ist für viele Tierarten pathogen; man kann ihn aus der Leber, der Milz und anderen Organen der infizierten Tiere isolieren. Das von ihm erzeugte Toxin wirkt auf den tierischen Organismus ebenso wie eine Fleischmaceration, die durch Porzellan filtriert oder bei 58° C. oder durch Chlf. sterilisiert ist. Aus der Milz eines nach dem Genufs des betreffenden Schinken Verstorbenen — es handelt sich hier um Fälle, die in Ellezelles in Belgien im Dezember 1895 vorgekommen waren — konnte derselbe Anaërobe isoliert werden, wie aus dem Schinken selbst. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **19**. [Abtlg. I.] 442 bis 444. Gent. Hyg. u. bakteriol. Lab.) PROSKAUER.

R. v. Jaksch, *Beitrag zur Kenntnis der Uricacidämie der Nephritiker.* Nach Vfs. früheren Unterss. findet sich im Blute von an Nierenaffektionen leidenden Menschen Harns. vor; 100 g Blut enthielten 0,004—0,0064 g Harns. Dieselbe Säure findet man auch im Blute bei krupöser Pneumonie und anämischen Zuständen. Ferner liefs sich darin auch Xanthin nachweisen, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs auch andere Körper der Xanthinreihe darin sind. Neuere Unterss. mit Blut von Nephritikern mit schweren nephritischen Symptomen liefsen die Ggw. der Harns., mitunter in bestimmbaren Mengen, erkennen. Damit ist die gegenteilige Ansicht FODOR's (**95**. II. 797) widerlegt. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **17**. 545—48. Prag.) PROSK.

A. Joffroy und **R. Serveaux,** *Über die Giftigkeit des Furfurols* haben Vff. an Kaninchen und Hunden Experimente angestellt. Beim Einspritzen der Substanz in eine Vene genügen zum Töten eines Hundes 0,2 g Furfurol pro 1 kg des Tieres, zum Töten eines Kaninchens 0,14 g pro 1 kg. Hiernach wäre für einen 70 kg schweren Menschen 10 g Furfurol die tödliche Gabe, wenn dasselbe in die Blutbahn gebracht würde. (Arch. de méd. exp. et d'anatom. path. **1896**. Nr. 2; Pharm. Centr.-H. **37**. 306—7. 14/5.) V. SODEN.

Felix Heymann, *Über die Wirkung subkutaner Injektionen von Albumose und Pepton.* Subkutane Injektionen echten Peptons im Sinne KÜHNE's wirkten auf Kaninchen nicht stärker tödlich ein, als Albumoseinjektionen. Eine bisher noch nicht beobachtete Wirkung solcher Injektionen, die gleichfalls Albumosen und Peptonen gemeinsam ist, besteht in dem Zerfall von Organeiweifs nach denselben. Dieser Zerfall steht höchstwahrscheinlich in engem Zusammenhange mit der bekannten Temperaturerhöhung, die nach subkutaner Einverleibung der genannten Eiweifskörper

eintritt (vgl. Matthes, 95. I. 290). Vf. weist auf diese beiden Erscheinungen nachdrücklich hin, gegenüber dem noch in neuester Zeit von Hildebrandt (94. I. 214) ausgesprochenen Gedanken, Albumose und Pepton als Nahrungsmittel subkutan einzuführen. Solche Einspritzung würde eine der beabsichtigten gerade entgegengesetzte Wirk. haben, nämlich dem Organismus Eiweifs nicht zuführen, sondern entziehen. Es scheint endlich, dafs ein- oder mehrmalige Injektion sowohl von Albumose, als von echtem Pepton für einige Zeit die schädigende Wirkung weiterer Injektionen auf den Stoffwechsel herabsetzt oder aufhebt, und dafs die durch einen dieser beiden Körper erworbene Immunität auch dem anderen gegenüber besteht. (Diss. Berlin 1896. Chem. Lab. pathol. Inst. Berlin.) Proskauer.

Hugo Lüthje, *Über Bleigicht und den Einflufs der Bleiintoxikation auf die Harnsäureausscheidung.* (Diss. Berlin. — C. 96. I. 972.) Proskauer.

E. Roos, *Über die Wirkung des Thyrojodins.* Nach Vorausschickung einer Übersicht über die Anwendung der Thyreoidea und Thyreoideapräparate teilt Vf. in einem ersten Abschnitte, I. Über die Wirksamkeit der durch Kochen mit Säuren erhaltenen Substanzen, die Ergebnisse seiner Versuche an Kropfkranken mit, welche zeigen, dafs nach dem Kochen der Schilddrüsen mit 10%ig. Salzs. oder 10%ig. Schwefels. der weitaus gröfste Teil der wirksamen Substanz sich in dem ausgefallenen Nd. befindet und nur ein kleiner Teil derselben in Lsg. Kinder vertragen viel gröfsere Dosen des Thyrojodins als Erwachsene. Aus dem Nd. ist fast die saure wirksame Substanz durch A. ausziehbar. — II. Über die Wirkung grofser Thyrojodindosen. Die Verwendung grofser Dosen (täglich zweimal 1 Pulver, das 6 g Drüse entspricht) hat unliebsame Nebenerscheinungen, Kopfschmerz, Erhöhung der Pulsfrequenz, Herzklopfen, zur Folge. — III. Über die Wirksamkeit kleinerer Thyrojodindosen. Dosen, welche 1 g und 0,5 g Drüse entsprechen, erwiesen sich als wirksam und zweckentsprechend. — IV. Über die Einwirkung von Alkalien auf die wirksame Substanz. Während das Thyrojodin gegen Säuren durchaus widerstandsfähig ist, büfst es seine Wirksamkeit durch Kochen mit Alkalien ein. Wohl aber wird es von verd. Alkalien unverändert gel. und ist aus diesen Lösungen durch SS. fällbar. — V. Über die Wirksamkeit der durch künstliche Verdauung erhaltenen Produkte. Die durch Verdauung mit künstlichem Magensafte aus den Schilddrüsen abgeschiedene Substanz erwies sich als ebenso wirksam, als die durch Kochen mit SS. erhaltene. — VI. Über die Wirksamkeit möglichst reinen Thyrojodins von bekanntem Jodgehalt. Thyrojodin hat eine weit intensivere Wirkung, als die seinem Jodgehalt gleichkommende Menge Jod; deshalb mufs die Substanz selbst, und nicht deren Jod die Wirkung ausüben. Täglich 1—2 g Thyrojodin, von dem 1 g ca. 0,3 mg Jod enthält, erwiesen sich bei Behandlung von Kropfkranken als ausreichend. — VII. Über die Wirksamkeit thyrojodinfreier Drüsensubstanz. Die von Thyrojodin möglichst befreite Drüsensubstanz war sehr wenig wirksam. Die Wirkung auf den Kropf entspricht dem Jodgehalt der Substanz. — VIII. Wirkung des Thyrojodins auf den Stoffwechsel. Ein ca. 10 kg schwerer Hund, der sich bei einem Futter von 100 g Hundekuchen, 500 g Milch u. 300 g W. im Stoffwechselgleichgewicht befand, erhielt die 25 g Schilddrüse entsprechende Menge Thyrojodins. Es trat dieselbe Wirkung wie bei Verfütterung der Schilddrüse selbst ein, das Körpergewicht nahm ab, die NaCl- und N-Ausscheidung und vorübergehend auch die Ausscheidung der Phosphors. stiegen an. (Ztschr. Physiol. Chem. 22. 18—61. 16/5. [18/3.] Freiburg i. B. Med. Poliklinik.) Siegfried.

Mineralogische und geologische Chemie.

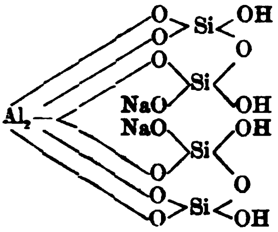
Ch. Palache, *Krokoit aus Tasmanien.* Die prismatisch entwickelten Krystalle saſsen gruppenweise auf faserigem Limonit und stammten aus einer Silberlagerstätte der Westküste Tasmaniens. Weitere Begleitmineralien waren nicht vorhanden. Bei einer Länge bis zu 2 cm u. einem Durchmesser bis zu 3 mm waren die Endflächen gut meſsbar, während in der Prismenzone die Streifung störte. Beobachtet wurden (110), (120), (210), (10.3.0), (530), (010), (001), ($\bar{1}$01), (011), (012), (021), (111), ($\bar{1}$11). Darunter ist (10.3.0) neu, aber zweifelhaft, ebenso wie das bereits als zweifelhaft angegebene (530). Nach alledem ist das Vorkommnis dem von Berezov im Ural auſserordentlich ähnlich. (Am. J. Science, Silliman [4.] **1**. 389—90. Mineral. Lab. Harvard University.) Hazard.

C. Lepierre, *Konstitution des Analcims.* Ein von dem gewöhnlichen krystallographisch abweichender Analcim bestand aus:

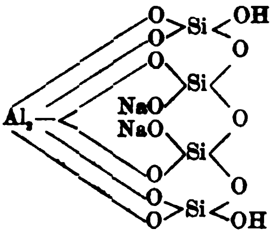
SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
54,29	23,30	0,31	13,84	8,36	100,10.

Die über Schwefels. getrocknete feingepulverte Substanz zeigte bei 100° keinen nennenswerten Gewichtsverlust, bei 200° bis zum konstanten Gewicht erhitzt, verlor sie 3,90°/₀ ihres Gewichtes, bei 300° 3,92°/₀, während der Rest des W. erst bei 440° entwich. Da sich 1 Mol. W. zu 4,09 °/₀ berechnet, wurde bis zu 300° und bei 440° annähernd je 1 Mol. ausgetrieben, danach hat die Formel $Si_4O_{14}Al_2Na_2H_4$ etwa folgende Veränderungen erlitten:

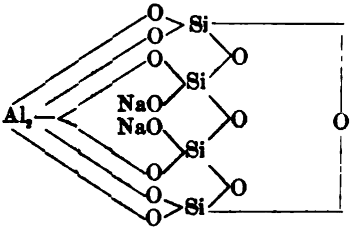
I.



II.



III.



(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 561—65. 5/5.*) Hazard.

G. Friedel, *Über Zeolithe.* Da ein wasserhaltiges Natronthonerdesilicat bei vorsichtigem Glühen sein W. abgab, ohne sich krystallographisch wesentlich anders als in bezug auf die Doppelbrechung zu ändern, behauptet Vf., das W. nehme, trotzdem es in einem bestimmten Molekularverhältnis auftritt, nicht eigentlich einen Anteil an der chemischen Konstitution. Diese Auffassung überträgt er auch auf die Zeolithe, indem er auf deren nach erfolgtem Glühen so lebhafte Aufnahme von W., Gasen,

Fll. etc. hinweist, daſs dieselben zerspratzen. (Hierbei dürfte es sich lediglich um eine allgemeine Eigenschaft poröser Körper handeln, denn da ein geglühter Zeolith das etwa aufgenommene Ammoniak auch leicht vollständig wieder abgiebt, kann keine eigentliche Substitution des loser oder fester gebunden gewesenen W. vorgelegen haben, d. Ref.). — In der zweiten Mitteilung kommt Vf. selbst zu dem Schlusse, daſs die Aufnahme verschiedener Stoffe durch geglühte Zeolithe lediglich eine mechanische Absorption darstellt. Die an dieser Stelle angefügten Spekulationen über die Konstitution der Silicate sind zu flüchtig, als daſs sie ernsthaft berücksichtigt werden könnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 948—51. 1006—9. [4/5.*].)

Hazard.

E. Zschimmer, *Die Hyacinthe (Quarze) der Gipse des Röth bei Jena.* Sowohl in dem gangförmig auftretenden weiſsen Fasergips, als auch in dem dichten gefärbten Lagergips sitzen rundum ausgebildete gelblichrote bis ziegelrote Quarzkrystalle, welche reich an Einschlüssen von Gips und wahrscheinlich Anhydrit sind. Die sämtlichen genannten Gebilde können demnach hinsichtlich des Alters nicht erheblich sich von einander entfernen, u. Vf. versuchte, die Entstehung der Quarze experimentell zu ergründen. Da die Gipszone mit den Quarzen auch reichliche Dolomite enthält, ist anzunehmen, daſs die Tagewässer beim Vordringen nach der Tiefe Mg-Carbonat aufnahmen, 10000 ccm einer mit CO_2 gesättigten Lsg. von Mg-Carbonat enthielten nach 48 Stunden 1,3342 g SiO_2 u. 15,191 g $MgCO_3$ in Lsg., dabei war die SiO_2 frisch gefällt, gallertartig zugesetzt worden. Aus der SiO_2-$MgCO_3$-Lsg. brachte frisch gefällter Gips Kalkspat (Dolomit) zum Absatz, und mit demselben schieden sich schon in 24 Stunden auch 35,238 % der gel. SiO_2 wieder aus. Nach alledem darf man annehmen — wenn die gefaltete Lagerung der Gipse noch berücksichtigt wird, — daſs die letzteren aus Anhydrit entstanden sind, und daſs die Quarze infolge von Infiltrationen von SiO_2- u. $MgCO_3$-haltigen Lsgg. in den Anhydrit sich gleichzeitig mit dessen Umwandelung in Gips bildeten. (Tschermak's Mitt. **15**. 457—65. Jena. Mineralogisches Institut.)

Hazard.

H. S. Washington, *Über Trachyte von Ischia.* Vf. beschäftigt sich besonders mit den Feldspäten der untersuchten Gesteine. Er fand, daſs dieselben zumeist aus einem einheitlichen Kern bestehen, der an beiden Enden sich auffasert, und sieht darin die Wirkungen von inneren Spannungsverhältnissen, welche den Krystall auseinandertrieben und der weiter anschieſsenden Substanz das Ansetzen in der nur noch annähernd durch den Krystall vorgeschriebenen Richtung gestatteten. Für diese Struktur wird die Bezeichnung keraunoid vorgeschlagen. (Am. J. Science, Silliman [4.] **1**. 375—85.)

Hazard.

H. V. Graber, *Über Auswürflinge in den tephritischen Brockentuffen der Umgebung von Tetschen a. E.* Vf. teilt die untersuchten Auswürflinge ein in: 1. *Andesitähnliche Tephrite*, in denen sich Hornblende, Apatit, Magnetit, Augit, Plagioklas nach einander ausgeschieden haben, und zwar die erste und die beiden letzten auch in makroskopischen Krystallen. — 2. *Leucittephrite*, dunkle Gesteine mit makroskopischen Augiten und Hornblenden und dichter aus Augit, Plagioklas, Leucit, Magnetit und Glas bestehender Grundmasse. — 3. *Phonolitähnliche Tephrite*, zumeist bereits stark zersetzte durch reichlichen Feldspat licht gefärbte Gesteine mit Nosean, Augit, auch Hornblende, Titanit und Apatit neben dem Plagioklas und einer glasfreien, aus Sanidin, Augitleistchen und Magnetitkörnchen und -stäubchen bestehenden Grundmasse. — Bezüglich der D. ist zu erwähnen, daſs sie bei 1. 2,84, bei 2. 2,76 beträgt. Als älteste Ausscheidung tritt stets der Apatit auf, ihm folgt bald der Magnetit, Augit und Hornblende sind annähernd gleichalterig, letztere oft auch älter als ersterer. Während der Augitausscheidung begann auch der Plagioklas

auszukrystallisieren bis tief in der Effusionsperiode hinein, es bildeten sich immer Na-reichere Plagioklaszonen, und schließlich entstand die Sanidinhülle (TSCHERMAK's Mitt. **15**. 291—324. [Febr. 1895.] Prag. Mineralogisches Institut.) HAZARD.

R. V. Matteucci, *Der Vesuv und sein letzter Ausbruch 1891—1894.* (*Mit 4 Tafeln*). Am 7. Juni 1891 wurde der jüngste größere Ausbruch des Vesuv dadurch eingeleitet, daß die 1872 entstandene Meridionalspalte in etwa 950—1000 m Höhe erneut aufriß und Lava in das Atrio del Cavallo floß. Was der Eruption an Heftigkeit fehlte, ersetzte sie durch lange Dauer, indem der Lavaausfluß aus der ersten und später entstandenen, weiter thalwärts gelegenen Ausbruchsöffnungen erst am 4. Februar 1894 aufhörte. Infolge des ruhigen Ausfließens hat sich die Lava, welche 1,410000 qm bedeckt, zwischen dem Aschenkegel und dem Mte. Somma zu einer Kuppe von 135 m über dem Atrio aufgewölbt. Vf. berechnet, daß im ganzen etwa 39,000000 cbm Lava gefördert wurden, während die Eruption von 1872 nur 20 000000, allerdings in der erstaunlich kurzen Zeit von 30 Stunden lieferte. Die Lava ist als Schollen- und Fladenlava entwickelt und charakterisiert sich als Leucittephrit (Leucit, Augit, Plagioklas, Magnetit, Ilmenit und accessorisch Eisenglimmer, sowie Limonit). Die Fumarolenprodd., welche teils frei entwichen, teils Sublimationen bildeten, ließen H_2O, HCl, H_2S, SO_2 sicher nachweisen. (TSCHERMAK's Mitt. **15**. 325—49. 1895).

HAZARD.

A. Siegmund, *Das Basaltgebiet von Klöch (Steiermark).* Die Glaslapilli, Sande und Aschen, welche in dem Gebiet die vulkanische Thätigkeit zunächst zu Tage förderte, wurden nachträglich durch Druck verfestigt und geschichtet und bilden einen Palagonittuff. Später brach allenthalben nahezu gleichmäßig zusammengesetzt ein sehr augitreicher Nephelinbasanit hervor, welcher Kuppen und Rücken bildete und an seiner Oberfläche schlackig erstarrte. Sein Plagioklas ist ein Bytownit. Bezüglich der Zus. beider Eruptivgebilde ist nichts besonders Interessantes hervorzuheben. (TSCHERMAK's Mitt. **15**. 361—84. Prag.) HAZARD.

A. Osann, *Beiträge zur Geologie und Petrographie der Apache (Davis) Mts. Westtexas.* Vf. giebt auf Grund eines 4 Wochen langen Aufenthaltes in Texas eine naturgemäß nur flüchtige geologische Schilderung und geht dann zu einer speziellen Beschreibung der zumeist von ihm gesammelten Handstücke eruptiver Gesteine über. Das Alter derselben läßt sich nicht bestimmen, doch haben sie, obwohl sie bald den Habitus ganz alter, bald auch junger Eruptivgesteine zur Schau tragen, die als Kohlenkalk angesprochenen Schichten stark kontaktmetamorphisch beeinflußt. Bei dieser Unsicherheit des Alters sollen die zur Verwendung gelangenden Namen sich nur auf den äußeren Eindruck beziehen, keineswegs das Alter andeuten. Aufgeführt werden: 1. *Elaeolithsyenit* von der Mt. Ord range. Von diesem typischen Tiefengestein liegt eine kontinuierliche Reihe von Übergängen bis zu einer vollkommen dichten Grenzfazies vor. Der normale Elaeolithsyenit besteht aus Feldspat, Pyroxenen, Amphibol, dunklem Glimmer, Eläolith, Lavenit, Magnetit, Apatit, Zirkon und etwas Flußspat. Von Pyroxenen ist ein schwach pleochroitischer Augit der Diopsid-Malakolithreihe mit Säumen von Ägirin-Augit und Ägirin vorhanden. Die Hornblende ist die gewöhnliche. Wird das Korn bedeutend feiner, nehmen die Feldspateinsprenglinge an Zahl zu, treten Eläolith, Sodalith, Ägirin, Ägirinaugit auf Kosten des Glimmers, bez. Malakolithes in den Vordergrund, verliert sich die vorher deutliche miarolitische Struktur, und erscheinen endlich winzige Fluoritkryställchen in großer Anzahl in den Feldspäten eingewachsen, so hat sich ein feinkörniger, porphyrartiger Eläolith herausgebildet. In diesem kann der Glimmer allmählich verschwinden, können Malakolith und gemeine Hornblende durch Ägirinaugit, Ägirin und Arfvedsonit ganz verdrängt werden. Gleichzeitig erscheint dann ein sehr dunkles Mineral in zahlreichen, kaum zu untersuchenden Krystallen, welches

mit großer Wahrscheinlichkeit als Änigmatit anzusprechen ist, alle Mineralien machen einen frischeren Eindruck, der Lavenit verschwindet, dagegen erscheint ein dem Eukolit nahestehendes Mineral der Eudyalit-Eukolitgruppe, sowie wahrscheinlich Rosenbuschit und, wenn auch selten, Olivin. Durch alle diese Veränderungen kommt eine phonolithische Facies des Eläolithsyenites zur Ausbildung mit deutlicher Fluidalstruktur, welche ihrerseits in die ganz dichte, aplitische Grenzvarietät übergeht. — 2. Der *Syenit* von den Sawtooth Mts. bildet eine stockförmige Masse, deren periphere Fazies zu vollständig dichten porphyrischen Gesteinen führt. Das gleichmäßig körnige Gestein enthält nicht gut begrenzte Orthoklase, die zuweilen mit Plagioklas verwachsen sind, randlich oft mit Ägirinaugit verwachsenen Malakolith, Hornblende, spärlichen, oft kleine Putzen bildenden Glimmer, Apatit, Zirkon und Titaneisen. Die ungleich größere Masse des Syenites zeigt durch größere Feldspateinsprenglinge einen porphyrischen Charakter. Diese Feldspäte liefern spitz-rhombische und linsenförmige Durchschnitte, ähnlich den aus den norwegischen Rhombenporphyren bekannten und werden als älteste, durch randliche magmatische Resorption teilweise aufgezehrte Ausscheidungen des Magmas angesehen. — 3. Der *Eläolithsyenit* vom Paisanopaß enthält gute Eläolithkrystalle, tafelförmige, eine ausgeprägte Parallelstruktur hervorrufende Feldspäte, Olivin, Malakolith, Ägirin, braune Hornblende, Arfvedsonit, Ainigmatit, Lavenit, Pyrrhit?, Sodalith, Apatit und Erze. — 5. Die *Tinguaite* begleiten als selten über einige Meter mächtige Gänge die Eläolithsyenite und Natronsyenite, durchsetzen auch die Tiefengesteine, lassen sich in normale (nephelinführende), glimmerführende u. nephelinfreie einteilen u. enthalten im allgemeinen Feldspate, Nephelin, Ägirin, Ägirinaugit, Apatit und spärliche Eisenerze. Die älteren Feldspäte erweisen sich als innige Verwachsungen von Kalifeldspat mit saurem Natronfeldspat. Der Glimmer tritt gegenüber dem Pyroxen stark zurück. — 6. Die *Bostonite* begleiten als wenig mächtige Gänge die Eläolithsyenite und Syenite der Apache Mts, sind trachyt-, aber auch orthophyrartig und bestehen aus schlecht begrenzten Feldspäten, denen gegenüber der Quarz, der diopsidartige Pyroxen, der Zirkon und Apatit stark zurücktreten. — 7. Als *Paisanite* werden den Groruditen der Gegend von Christiania ähnliche Gesteine von trachytähnlichem Aussehen beschrieben, welche Feldspat- und Quarzeinsprenglinge führen und in der auch hauptsächlich bloß aus diesen beiden Mineralien zusammengesetzten Grundmasse Putzen eines Hornblendeminerals (Riebeckit enthalten. Zus. I, woraus man auf 6% Riebeckit, 35% Orthoklas, 32% Albit, 27% Quarz schließen kann. — 8. Leisten von *Feldspat* u. größere einheitlich orientierte, jene umschließende Quarzflecke bilden die Grundmasse für Feldspateinsprenglinge von sanidinartigem Habitus und einen dunklen Pyroxen (Ägirin). Das nephelinfreie Ergußgestein wird Liparit genannt und hatte in der Decke beim Fort Davis die Zus. II. — 9. Die *nephelinführenden Ergußgesteine* (Phonolithe, Apachite) treten deckenförmig auf, führen spärliche, glasige, scharf begrenzte Feldspäte und Nepheline in einer Grundmasse, welche sich durch Reichtum an Pyroxenen (Augit der Diopsid-Malakolithgruppe, Ägirinaugit und Ägirin) und jüngeren Hornblenden (Amphibol zwischen Arfvedsonit und Barkevikit, anderwärts wohl Katoforit) auszeichnet und sonst noch Änigmatit, sowie eine strukturlose Basis aufweist. Der Reichtum an Hornblende und Änigmatit, die späte Bildung der ersteren rechtfertigen die Abtrennung der Gesteine von den Phonolithen als Apachite.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5
1.	73,35	—	14,38	1,96	0,34	0,09	0,26	4,33	5,66	—	—
2.	71,10	0,57	11,39	5,33		1,54	0,08	3,95	6,37	0,44	0,05

(Tschermak's Mitt. 15. 394—455.) Hazard.

Karl Ochsenius, *Zur Entstehung des Erdöls.* Vf. hat früher die Behauptung aufgestellt, dafs sich das Erdöl aus massigen Anhäufungen von marinen Organismen gebildet habe, die, unter einer luftdichten Schlammdecke begraben, den Einwirkungen von Salzlaugen anheimfielen. Darauf hatte ENGLER aus Thran u. ähnlichen Prodd. unter Anwendung von Druck ohne Mithilfe irgend welcher Salze ein Bitumen destilliert, ähnlich oder gleich demjenigen, welches in gewissen Schiefern vorkommt, aber nicht identisch mit Erdöl. Neuerdings hat nun HEUSLER aus dem ENGLER'schen Prod. durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid wahres synthetisches Erdöl hergestellt. Man kann sich danach vorstellen, dafs auch die natürliche Bildung des Erdöls aus Fett in zwei Stadien verlief, deren erstes von ENGLER künstlich nachgeahmt wurde, und deren zweites analog verlief wie die Einw. des Aluminiumchlorids. Andere Chloride (Magnesiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid) haben nach den Verss. des Vf.'s nicht die gleiche Wirkung. (Chem. Ztg. **20**. 383—84. 13/5.) MEYER.

E. Ludwig und **R. v. Zeynek**, *Chemische Untersuchung des Säuerlings von Pojana negri in der Bukowina.* Diese im Kurorte Dorna Watra entspringende Quelle hat eine Wassertemperatur von 7,9° C. und besitzt in 10000 Gewichtsteilen W.:

K_2O	0,275	BaO	Spuren	SiO_2	0,840
Na_2O	2,541	MgO	0,798	P_2O_5	0,003
Li_2O	0,002	Fe_2O_3	0,200	B_2O_3	0,064
CaO	4,501	Mn_3O_4	0,019	Cl	0,384
SrO	0,014	Al_2O_3	0,001	CO_2	36,397

Organ. Substanz 0,041. Kontrollsulfate 20,58. D. 1,001 985.
Die Carbonate als Anhydrodicarbonate berechnet führen zu folgender Zus.:

KCl	0,435	$CaCO_3.CO_2$	11,575	Al_2O_3	0,001
NaCl	0,292	$SrCO_3.CO_2$	0,026	SiO_2	0,840
Na_3PO_4	0,006	$BaCO_3.CO_2$	Spuren	Organ. Substanz	0,041
Na_2BO_2	0,092	$MgCO_3.CO_2$	2,554	CO_2-frei	23,969
$Na_2CO_3.CO_2$	5,693	$FeCO_3.CO_2$	0,400	Fixa	15,748
$Li_2CO_3.CO_2$	0,008	$MnCO_3.CO_2$	0,040		

Der Säuerling von Pojana negri, dessen W. klar und farblos ist, gehört zu den alkalisch-erdigen Säuerlingen u. ist besonders durch seinen Reichtum an freier CO_2 ausgezeichnet. (Wien. klin. Wchschr. **9**. 370—73. Wien.) PROSKAUER.

E. Ludwig R. v. Zeyneck, *Chemische Untersuchung der Therme von Comano (Südtirol).* Die Therme entspringt am Grunde einer Felsenhöhle knapp neben der nach Campiglio führenden Strafse, liefert klares W., welches Gasblasen enthält, und besitzt eine Temperatur von 27,5° C. (bei 22° Lufttemperatur). 10000 Teile Wasser enthalten:

K_2O	0,021	FeO	Spur	SO_3	0,089
Na_2O	0,25	MnO	Spur	P_2O_5	Spur
Li_2O	Spur	Al_2O_3	0,001	CO_2	1,614
CaO	0,728	SiO_2	0,063	Organ. Substanz	0,008
SrO	0,002	TiO_2	Spur	Spez. Gewicht	1,0009
MgO	0,190	Cl	0,007		

Die dem W. entströmenden Gase bestehen aus:
6,9 Volumproz. CO_2. 6,49 Volumproz. O_2. 86,61 Volumproz. N_2.
Die kohlensauren Salze, als Anhydrodicarbonate angenommen, stellt die Zus. des W. folgendermafsen dar (in 10000 Tln.):

K_2SO_4	0,039	$CaCO_3.CO_2$. . .	1,790	P_2O_5, TiO_2. . .	Spuren
Na_2SO_4.	0,057	$MgCO_3.CO_2$. . .	0,608	Organ. Substanz.	0,008
$SrSO_4$	0,004	Al_2O_3.	0,001	Freie CO_2 . . .	0,102
$CaSO_4$	0,063	SiO_2	0,063	Summe der fixen	
$CaCl_2$	0,011	Li, Fe, Mn . .	Spuren	Bestandteile .	1,880

Ob die im W. gelösten Gase Argon enthalten, konnte nicht festgestellt werden. Die Quelle reiht sich unter die Akrathermen ein u. ähnelt in der Zusammensetzung den Thermen von Ragaz-Pfäfers und Johannisbad. (Wien. klin. Wchschr. **9.** 435 bis 437. Wien.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

A. L. Winton, *Eine modifizierte Ammoniummolybdatlösung.* Vor der Mo-Fällung der P_2O_5 pflegt man häufig 15 g NH_4NO_3 zuzusetzen, um das Absetzen des gelben Nd. zu beschleunigen. Da sich hierbei die Temperatur erniedrigt, so mufs man wieder erwärmen. Vf. stellt deshalb gleich eine Mo-Lsg. her, welche der Angabe von FRESENIUS entspricht, aber aufserdem noch 15 g mehr NH_4NO_3 pro 50 ccm enthält. — 1. Man l. 1000 g MoO_3 in 4160 ccm einer Mischung von 1 Tl. konz. NH_3-Fl. (D. 0,90) und 2 Tln. W. — 2. Man l. 5300 g NH_4NO_3 in einer Mischung von 6250 ccm konz. HNO_3 (D. 1,4) und 3090 ccm W. Man fügt Lsg. 1 zu 2 allmählich unter beständigem Umrühren, läfst das Gemisch wenige Tage an einem warmen Ort stehen und dekantiert die klare Lsg. ab. (J. Amer. Chem. Soc. **18.** 445—46. Mai. [18/3.] New-Haven. Conn. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

W. N. Hartley, *Die Bestimmung der Zusammensetzung eines „weifsen Sou" durch eine Methode der spektrographischen Analyse.* Als „weifse Sous" werden gewisse, in Frankreich zirkulierende Münzen von eigentümlicher goldgelber Farbe bezeichnet, welche wahrscheinlich zur Zeit der französischen Revolution (1798) geprägt worden sind. Um eine solche Münze, ohne sie zu beschädigen, analysieren zu können, wurde ihr Funkenspektrum photographiert und daraus zunächst die qualitative Zus. ermittelt. Darauf wurden Lsgg. von Salzen der in der Münze vorhandenen Metalle in verschiedenen Verhältnissen gemischt, u. aus dem Vergleich der photographierten Funkenspektren der Mischungen mit dem der Münze wurde deren ungefähre quantitative Zus. festgestellt. Zur genaueren Bestimmung der Zus. wurden mehrere Legierungen der Metalle innerhalb der wahrscheinlichen Grenzen hergestellt; die dritte der geprüften Legierungen ergab ein Funkenspektrum, das mit dem der Münze identisch war. Diese Legierung enthielt 13,93°/₀ Pb, 72,35°/₀ Cu, 0,85°/₀ Fe u. 12,70°/₀ Zn. Die Münze besteht mithin aus einem Messing, in dem ein Teil des Zinks durch Blei ersetzt ist. Bei der Einw. der Funken wurde die Münze gar nicht angegriffen, so dafs diese Untersuchungsmethode für ähnliche Fälle empfohlen werden kann. (London Chem. Soc. [23/4*.]; Chem. News **73.** 229. 15/5.) BODLÄNDER.

E. Wagner, *Beiträge zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse.* Vf. giebt eine Anzahl von ihm für die speziell ihm zur Verfügung stehenden einfachen App. erprobte Vorschriften an. Als Fällapp. ist vorhanden eine Platinschale von 100 qcm nutzbarer Oberfläche, als Anode eine vielfach durchlöcherte Platinscheibe von 45 mm Durchmesser an dickem Platindraht aufgehängt. Stromstärke wird mit einer hochempfindlichen Tangentenbussole (GAUGAIN'sche Ringanordnung) von 1 Ohm Eigenwiderstand, Elektrodenspannung mit dem SIEMENS'schen Torsionsgalvanometer bestimmt. Der Strom wird geliefert von BUNSEN-Elementen nach CLASSEN (15°/₀ig. NH_4Cl-Lsg. am amalgamierten Zn). Die Ampèreangaben beziehen sich auf 100 qcm Kathodenoberfläche.

Cu-Bestimmung. Die Cu-Lsg. (1 g $CuSO_4$) wird in Ammonoxalatlsg. (4 g in 60 ccm W. auf 1 g $CuSO_4$) eingegossen und in der durch ein Luftbad auf etwa 60° gehaltenen Platinschale 30 Min. mit 0,05 Amp. elektrolysiert, hierauf 5 ccm kaltgesättigte Oxalsäurelsg. zugegeben, 5 Min. später der Strom auf 0,5 Amp gesteigert u. innerhalb der nächsten 80 Minuten noch viermal je 5 ccm Oxals. zugefügt. Nach 2 Stdn. ist die Fällung beendet. Bei geschlossenem Strom wird die Lauge abgehebert, dreimal mit W., zweimal mit 96%ig. A. gewaschen, die Schale zur Vertreibung des A. über ein kochendes Wasserbad gehalten und 5 Minuten bei 100° getrocknet. — Zn-Bestimmung. 1,5—1,8 $ZnSO_4$, in 40 ccm W. gel., werden nach und nach zu 4 g Ammonoxalat, gel. in 60 ccm, gegeben und das völlig klar bleibende Gemisch in der durch Luftbad auf 55—60° gehaltenen Platinschale mit 0,2 Amp. elektrolysiert. 15 Min. später setzt man 5 ccm 6%ige Weinsäurelsg. zu, wobei zu beachten, dafs die S. nicht auf die horizontale Anodenscheibe kommt. Innerhalb der folgenden 2 Stdn. wird der Säurezusatz fünfmal wiederholt und die Stromstärke auf 0,4—0,5 Amp. bei 3—3,2 Volt Elektrodenspannung gehalten. In 2—2½ Stdn. ist die Fällung beendet, worauf der Nd. wie beim Cu angegeben behandelt wird. Es genügt schon, bei 70° zu trocknen. — Trennung von Zn u. Cu. Die noch nicht abgeschlossenen Verss. zeigen, dafs vorläufig Trennung gröfserer Mengen Cu und Zn ohne Schwierigkeit erreichbar, während weniger als 5% Zn in der Legierung noch nicht exakt niedergeschlagen wird. (Ztschr. Elektrotechn. und Elektrochemie **2**. 613—16. 20/5. [28/4.] Westeregeln.) SCHMITZ-DUMONT.

G. Romijn, *Über die Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser.* Um die früher beschriebene Methode (vergl. **93**. II. 623 u. 733) zu vereinfachen, verzichtet Vf. auf den Gebrauch des Natriumhyposulfits als Reduktionsmittel und verfährt nunmehr wie folgt: Eine Pipette, welche auf beiden Seiten durch Einweghähne verschlossen ist und über dem oberen Hahn ein graduiertes Rohr (Inhalt ca. 1 ccm) trägt, wird mit dem zu untersuchenden W. bis zur Marke gefüllt. Dann schliefst man die beiden Hähne, entfernt das W. aus dem graduierten Rohr und füllt dieses bis zur Marke mit einer Lsg., welche in 1 ccm 120 mg Manganchlorür und 85 mg Jodkalium enthält. Nun öffnet man erst den oberen, dann den unteren Hahn, um die Manganlsg. in die Pipette zu bringen, reinigt das graduierte Rohr u. bringt nacheinander, ebenso wie oben, erst eine Lsg. von Seignettesalz (10 : 12) u. dann ebensoviel NaOH (1 : 10) hinzu. Nach dem Schütteln läfst man 10 Min. Ruhe, fügt 1 ccm 25%ige HCl hinzu, bringt die Fl. in einen Kolben und titriert das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Vf. erhält mit dieser Methode zufriedenstellende Resultate. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 76—80.) FROMM.

Thomas S. Gladding, *Über die Schwefelbestimmung in Pyriten.* LUNGE hatte Vf. beschuldigt, eine private Mitteilung RICHARD's ohne Genehmigung desselben veröffentlicht zu haben. Diesen Vorwurf weist Vf. als völlig unbegründet zurück. Infolge der Behauptung LUNGE's, dafs die Okklusion von $BaCl_2$ durch $BaSO_4$ so gering sei, dafs dieselbe nur den Fehler der Löslichkeit des $BaSO_4$ in der sauren Fl. kompensiere, hat Vf. die Frage nochmals experimentell geprüft. Es wurden je 2 g reines $(NH_4)_2SO_4$ mit 10%ig. $BaCl_2$-Lsg. gefällt, erstens durch allmähliches Zutropfenlassen der $BaCl_2$-Lsg. aus einer Bürette und zweitens durch Zugeben der ganzen sd. $BaCl_2$-Lsg. auf einmal. Im letzteren Falle wurden 0,04 g $BaCl_2$ mit niedergerissen, entsprechend 0,5—0,55% S. Durch Schm. des $BaCl_2$-haltigen $BaSO_4$ mit Na_2CO_3 wurde mit Ag die dem berechneten $BaCl_2$ entsprechende Menge AgCl gefunden. Im ersteren Falle waren nur 0,002 g $BaCl_2$ mitgefällt worden, entsprechend 0,026% S. Bei tropfenweisem Zusatz der $BaCl_2$-Lsg. werden mithin nur Spuren $BaCl_2$ in den $BaSO_4$-Nd. eingehen. — Der durch die Löslichkeit des $BaSO_4$ in der sauren Fl. bewirkte Fehler

entsprach nur 0,016—0,020% S, ist also belanglos. Vf.'s Verf. ist also frei von den von LUNGE behaupteten Fehlerquellen. (J. Amer. Chem. Soc. **18.** 445—49. Mai. [30/3.].) HEFELMANN.

Wilhelm Windisch, *Über den Nachweis sehr geringer Mengen von Fluor im Bier.* Das Verf. von HEFELMANN und MANN (**95.** I. 1081) befriedigte Vf. nicht, da der aus saurer Lsg. erhaltene Nd. von CaF_7 u. $BaSiF_6$ sich schwer u. unvollkommen absetze, u. die Stärke der Probe dadurch beeinträchtigt werde. (Beweise fehlen vollständig. D. Ref.) Auch die von BRAND (**95.** II. 906) modifizierte Methode von G. NIVIÈRE u. A. HUBERT (**95.** II. 251) lieferte Vf. nicht so günstige Resultate wie das folgende von ihm ausgearbeitete Verf. 1 l Bier — bei gröfserem F-Gehalt kann weniger, bei geringerem F-Gehalt mehr Bier genommen werden — wird entkohlensäuert, filtriert u. zum Sd. erhitzt. Das h. Bier wird in einem geräumigen Cylinder mit 400 ccm h. Kalkwasser versetzt und mit diesem gründlich vermischt. Das über dem sich schnell mit ganz grobem Bruch absetzenden Nd. stehende klare Bier wird nun abgehebert, der Nd. in ein Becherglas gebracht, zum Sd. erhitzt u. behufs Filtration auf einen Leinwandlappen gegossen, der über ein Becherglas gelegt wird, in das er sich etwas vertieft. Der feuchte Nd. wird nun in einmal zusammengefalteten Leinwandlappen zwischen Filtrierpapier so trocken als möglich abgesaugt, bezw. abgeprefst, dann mittels Messers abgekratzt, in einen Pt-Tiegel gebracht und darin getrocknet u. geglüht. Alsdann wird der Nd. im Pt-Tiegel gepulvert, mit 3 Tropfen W. durchfeuchtet und mit 1 ccm konz. H_2SO_4 übergossen. Der Zusatz von W. soll dazu dienen, um die H_2SiF_6 in HF zu verwandeln, welche durch H_2SO_4-Zusatz aus dem durch Glühen noch nicht in CaF_2 übergeführten $CaSiF_6$ entsteht. (Unverständlich. D. Referent.) Sofort nach Zusatz der H_2SO_4 wird auf den Pt-Tiegel ein Uhrglas gelegt, das auf der Unterseite mit Wachs überzogen ist, in das mit einem weichen Bleistift ein Zeichen bis auf den Grund eingegraben ist. Dann wird der Tiegel auf dem Wasserbade oder einer dicken Asbestpappe erhitzt. Das Uhrglas sei grofs und werde mit Eiswasser gekühlt. — In 3 l Bier konnte Vf. noch 0,2 mg F nachweisen, die zu $^3/_4$ als $(NH_4)_2SiF_6$ u. zu $^1/_4$ als NH_4F im Bier enthalten waren. Dabei hebt Vf. noch besonders hervor, dafs die Kalkwasserfällung nicht einmal das gesamte F niederschlage, dafs eine zweite Kalkwasserfällung noch geringe Mengen F. enthalte. (Wchschr. Brauerei **13.** 449—50. Berlin.) HEFELMANN.

Karl F. Stahl, *Fluorwasserstoffsäure.* Die Fluorwasserstoffs. des Handels ist meistens durch H_2SiF_6 und H_2SO_4 verunreinigt. H_2SiF_6 bildet sich neben HF beim Zers. von SiO_2-haltigem CaF_2 durch H_2SO_4. Amerikanischer Flufsspat enthält ca. 1,5% SiO_2, englischer ca. 3% und deutscher 0,1—0,7%. Zur annähernden Bestimmung des SiO_2 in CaF_2 behandelt Vf. eine bei 130° getrocknete Probe mit reinem HF und bestimmt den Gewichtsverlust, der auf SiO_2 umgerechnet wird. H_2SO_4 ist nur in geringer Menge zugegen und beeinflufst die analytische Verwendung der HF kaum. H_2SiF_6 und H_2SO_4 erhöhen D. der S. Zur Bestimmung von D. benutzt Vf. ein Pt-Aräometer. — Zur quantitativen Analyse setzt Vf. die zu unters. Proben in W. von 15° ein, nimmt D. derselben und wägt dann mittels eines als Pipette dienenden Pt-Rohres 3 Portionen ab: 1. 2 g in einen 5 ccm-Pt-Tiegel; 2. 2 g in einen 40 ccm-Pt-Tiegel und 3. 4 g in eine kleine Pt-Schale. A. Gesamtacidität. Man setzt den Tiegel 1 mit 2 g S. in eine 100 ccm-Pt-Schale, bedeckt ihn und läfst die dem erwarteten Säuregehalt entspr. Menge N.-NaOH-Lsg. in die Pt-Schale einfliefsen, mischt darauf S. u. Alkali mit einem Pt-Rührer durch, fügt 2 Tropfen Phenolphtaleïnlsg. zu, läfst N.-NaOH-Lsg. bis zur Hellrotfärbung der Fl. nachfliefsen, erhitzt auf 50° und läfst noch so viel N.-NaOH-Lsg. zufliefsen, bis die nach dem Erhitzen verschwundene Rosafärbung wieder erscheint und bei weiterem Erhitzen nicht wieder verschwindet. — B. H_2SiF_6. Zu dem Inhalt des Tiegels 2 fügt man nach u. nach

2 g festes K_2CO_3 und 15 ccm $50^0/_0$ig. A., filtriert den gelatinösen Nd. nach 1 stdg. Stehen ab und wäscht mit $50^0/_0$ig. A. bis zum Verschwinden der sauren Rk. aus. Filter u. Nd. bringt man in eine Pt-Schale, giebt 25 ccm W. zu, erwärmt auf 50° u. titriert mit N.-NaOH-Lsg. wie unter A. — C. H_2SO_4. Man verdampft den Inhalt der Schale 3 auf dem Wasserbad bis zum völligen Verschwinden der sauren Dämpfe und titriert den sirupösen Rückstand k. mit N.-NaOH-Lsg. und Phenolphtaleïn oder Lackmus als Indikator. Nennt man die unter A verbrauchten Kubikzentimeter N.-NaOH-Lsg. *a*, die unter B verbrauchten *b* und die unter C verbrauchten *c*, so berechnet sich die freie H_2SiF_6 nach der Formel $b + \frac{b}{2}$, da nur $^2/_3$ des F im K_2SiF_6 titriert werden; die freie H_2SO_4 beträgt, da hier 4 g titriert wurden, $\frac{c}{2}$, u. die freie HF ergiebt sich zu $a - \left(\frac{3}{2}b + \frac{c}{2}\right)$. 1 ccm N.-NaOH entspricht 0,055 g K_2SiF_6 oder 0,036 g H_2SiF_6; also $b \times 1{,}8 = {}^0/_0$ H_2SiF_6. — 9 amerikanische Handelsproben von Fluorwasserstoffs. zeigten nachstehende Zus.:

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
D^{15}.		—	1,299	1,264	1,253	1,244	1,264	1,282	1,247	1,234
HF	$^0/_0$	39,6	42,2	44,3	48,1	48,6	51,1	54,2	48,6	33,5
H_2SiF_6	„	2,7	14,9	10,1	4,7	5,0	6,8	8,1	6,3	10,6
H_2SO_4	„	—	0,8	0,8	4,0	1,9	1,4	1,2	0,8	1,6

Von neueren Verwendungsarten der HF bespricht Vf. besonders die Reinigung von Gufsstücken von Sand, wozu man früher mechanische Mittel oder H_2SO_4 benutzte. HF löst nicht nur SiO_2, sondern auch Fe_3O_4 von der Oberfläche, ohne das Fe anzugreifen. Die Reinigung mit 1- bis $2^0/_0$ig. HF geschieht in Holzbottichen. Ebenso vorteilhaft läfst sich $1{,}5^0/_0$ig. HF zum Reinigen verrosteten Eisens u. eiserner Öl- u. Gasbehälter verwenden. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 415—25. Mai. [Chem. Sect. of the Engin. Soc. of West-Pennsylvania, Pittsburgh 28/2*.].) HEFELMANN.

Kwiatnowski, *Kobaltcarbonat als Reagens auf freie Salzsäure im Magensaft.* Die Rk., welche viel empfindlicher wie die Phloroglucin-Vanillinrk. ist, beruht bekanntlich auf Bildung einer rosenroten, bald in Blau übergehenden Färbung. Die verschiedenen im Magensaft vorkommenden Chloride u. SS. (Milch-, Butter-, Essigs.), sowie Pepton u. saures Natriumphosphat geben diese Rk. nicht. Das Kobaltcarbonat mufs jedesmal frisch bereitet werden; die Rk. verläuft träge. (Courrier méd., Monit. de Pharm. **1895**. 1936; Pharm. Centr.-H. **37**. 302. 14/5.) v. SODEN.

Christensen, *Genaue Methode zur Bestimmung von Phosphorsäure und Arsensäure mittels Titrierens.* Alle mafsanalytischen Bestimmungsmethoden der H_3PO_4 sind ungenau. Die bei Anwendung der jodometrischen Methode erhaltenen schwankenden, von der Zeit des Stehenlassens der Mischung abhängigen Resultate werden vermieden, wenn an Stelle des jods. K broms. K. benutzt wird:

$$KBrO_3 + 6KJ + 6H_3PO_4 = 6KH_2PO_4 + 6J + KBr + 3H_2O.$$

Die Rk. verläuft langsamer wie bei jods. K und dauert bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag, beim Erwärmen auf 40—50° $^1/_2$ Stunde. — H_3PO_4-Bestimmung in Phosphaten, namentlich Calciumphosphat: 4—5 g weifsgebrannte Knochen werden zu $^1/_2$ l mit 20—30 ccm HNO_3 gel. und von dieser Lsg. 20—50 ccm zur Bestimmung verwendet. Die auf 50 ccm verd. Lsg. wird mit überschüssigem $AgNO_3$ (1—2 g, konz. gel.) versetzt, wobei ein geringer HCl-Gehalt der Lsg. nichts schadet. Dann wird Normal-NaOH zu der w. Fl. getröpfelt, bis der gelbe Bodensatz bleibend wird (derselbe darf nicht schwarz von Ag_2O sein). Hierauf tröpfelt man $10^0/_0$ige

NH_3-Fl. hinzu, bis der Nd. nicht mehr zunimmt, und alk. Rk. eintritt. Nach 5 bis 10 Minuten langem Kochen oder nach kurzem Stehenlassen wird der Nd. auf Filter ausgewaschen, bis kein Ca mehr im Filtrat ist. Sollte das Waschw. zuletzt unklar durchlaufen, so kann zum Waschen 2—3%ige KNO_3-Lsg. benutzt werden. Der Nd. wird nun mit Salpeterlsg. in eine Kochflasche gespritzt, mit NaCl-Lsg. (0,3—0,6 g in wenig W.) bedeckt und etwas erwärmt, wobei Ag_3PO_4 sich rasch zu AgCl und Na_3PO_4 umsetzt. Die Fl. wird abfiltriert und der Nd. mit w. Salpeterlsg. bis zur neutralen Rk. nachgewaschen. Der gesamten Lsg. fügt man ca. 10 ccm $^1/_2$-Normal-H_2SO_4 und darauf 3 g KJ und 10 ccm 5%iger $KBrO_3$-Lsg. hinzu, bringt das ganze auf ca. 100 ccm, läfst einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt $^1/_2$ Stde. auf dem H_2O-Bad u. titriert mit $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlsg. wie üblich. — Dieses Verf. ist für Fe-haltige Lsgg., z. B. bei Thomasschlacke, nicht anwendbar. Hier fällt man als Magnesiumammoniumphosphat, wäscht den Nd. anfangs mit $2^1/_2$%ig. NH_3-Fl., dann mit A. aus, spült ihn mit k. W. in eine Flasche u. löst ihn mit $^1/_{10}$ Normal-H_2SO_4 (mindestens 30 ccm auf je 0,1 g P_2O_5) auf. Der Lsg. werden dann 3 g KJ u. 10 ccm 5%ig. $KBrO_3$-Lsg. zugefügt u. wie oben weiter verfahren.

Bei Titrieren der Arsens. fällt man auch vorher als Ammonmagnesiumdoppelsalz. Wegen der Löslichkeit des letzteren in NH_3-haltigem W. ist die Korrektion von Puller (für 30 ccm NH_3-Waschw. 0,001 g $MgNH_4AsO_4 + 6H_2O$ = 0,05 ccm $^2/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O)_3$, zu berücksichtigen. (Nordisk. Farmac. Tidskrift **1896**. Nr. 5 u. 6. S. 77; Pharm. Ztg. **41**. 326—27. 13/5. Kopenhagen.) v. Soden.

M. Passon, *Vergleichende Methoden über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.* Nach den Beschlüssen vom 2. Mai 1895 sollte vom 1. Juli 1895 ab Thomasmehl nur noch auf Gehalt an citratl. P_2O_5 ohne Bestimmung des Gesamt-P_2O_5 und Feinmehlgehaltes unters. werden. Um den Grad der Sicherheit, welchen die Verff. zur Bestimmung der citratl. P_2O_5 besitzen, zu prüfen, hat Vf. 3 Methoden mit einander verglichen. Die Thomasmehle wurden bei 17—18° im Rotierapp. 35—40 Umdrehungen pro Minute $^1/_2$ Stunde lang rotiert mit Wagner'scher Lsg. und nach folgenden Verff. unters. 1. Nach der Molybdänmethode. 50 ccm Lsg. wurden mit 100 ccm Wagner'scher Mo-Lsg. 15 Min. lang unter zweimaligem Umrühren auf 80—85° erwärmt Der Mo-Nd. wurde $1^1/_2$ bis 2 Stunden erkalten gelassen, filtriert, mit 1%ig. HNO_3 ganz auf das Filter gespritzt und dreimal ausgewaschen; hierauf in 2%ig. NH_3 gel., zehnmal nachgewaschen, auf 100 ccm Filtrat und mit 15 ccm Mg-Mixtur tropfenweise unter Umrühren gefällt, 2 Stunden stehen gelassen, filtriert, mit 5%ig. NH_3 zehnmal ausgewaschen, verascht, 5 Min. geglüht und gewogen. — 2. Molybdänmethode mit Müller'scher Modifikation. Der nach 1. erhaltene Mo-Nd. wurde einmal mit 1%ig. HNO_3 durch Dekantieren ausgewaschen, möglichst wenig davon auf's Filter gebracht, mit 2%ig. NH_3 gelöst und siebenmal nachgewaschen, 50 ccm der gewöhnlichen Citratlsg. zugesetzt, mit 25 ccm Mg-Mixtur versetzt, 10 Min. im Rührapp. mit Glasstab gerührt u. durch den Goochtiegel filtriert. 3. Oxydationsverfahren nach Mach und Passon (vgl. **96**. I. 868). Die drei Vergleichsverff. lieferten bei 50 Thomasmehlen sehr nahe übereinstimmende Zahlen. — Dem Bonner Vorschlag gemäfs wurde auch die direkte Fällung der in die Wagner'sche Lsg. übergegangenen P_2O_5 durch Ammoncitrat u. Mg-Mixtur versucht. Es ergab sich stets ein Plus gegenüber obigen drei Verff., was wohl auf die mitgefällte SiO_2 zurückzuführen ist. (Z. Angw. Ch. **1896**. 286—88. 15/5. Posen, Landw. Vers.-Stat.) Hefelmann.

N. W. Lord, *Einfaches Verfahren zur Bestimmung der Neutralität der bei der Analyse von Düngemitteln benutzten Ammoniumcitratlösung.* Die Methode besteht in der Herstellung einer genau neutralen Vergleichsfarbe durch Übereinanderstellung einer sauren und einer alk. Lackmuslsg. und Beobachtung durch beide Lsgg. Man

hat nur nötig, obige Lsgg. mit einer verd. Citratlsg. gleicher Farbentiefe u. gleichem Lackmusgehalt zu vergleichen. — Man setzt zu 200 ccm neutralem dest. W. so viel Lackmustinktur, daſs das W. deutlich, jedoch nicht tief gefärbt ist. Man verd. dann die Hälfte des gefärbten W. mit dem gleichen Vol. dest. W. Nun nimmt man drei 50 ccm-Nesslerröhren zur Hand u. füllt zwei mit dem heller gefärbten W. u. die dritte mit dem dunkler gefärbten W. bis zur gleichen Farbennüance bei Aufsicht. Zu der einen der beiden ersten Röhren setzt man 1 Tropfen verd. H_2SO_4, zu der anderen 1 Tropfen NH_3-Fl. Setzt man beide Röhren übereinander u. läſst das Licht durch beide fallen, so erhält man jetzt eine völlig neutrale Purpurfarbe. Zu der 3. Röhre giebt man nur 5 ccm Citratlsg. und vergleicht die Farbe mit dem Typus. Die geringste Alkalinität oder Acidität wird entdeckt und kann durch Zusatz von $^1/_2$ N.-H_2SO_4 oder $^1/_2$ N.-NH_3 aufgehoben werden. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 457—58. Mai. [6/4.].) Hefelmann.

Mario Zecchini, *Über das Verhalten der Thomasschlacken und anderer Phosphate gegen verschiedene Citratlösungen.* Vf. vergleicht die verschiedenen in Italien üblichen und empfohlenen Citratlösungen in ihrem Verhalten gegen die Düngemittel. (Staz. sperim. agric. ital. **29**. 161—78. 22/4. [22/12. 95.] Turin. K. Agr. Staz. Accad. f. Agr.) Fromm.

W. M. Doherty, *Apparat zum Nachweis von Borsäure.* Man macht die zu untersuchende Substanz (Milch, Wein etc.) mit Natriumcarbonat schwach alk., trocknet und verkohlt den Rückstand, ohne ihn zu veraschen. Die Kohle wird mit h. W. extrahiert, und die mit Salzs. versetzte Lsg. wird langsam in einem Porzellanschiffchen auf dem Wasserbade eingedampft. Das Schiffchen bringt man sodann in ein horizontales, etwa 9 Zoll langes, $^1/_2$ Zoll dickes Glasrohr, dessen eines Ende nach oben gebogen und eng ausgezogen ist, während das andere mit der Gasleitung verbunden wird. Über das ausgezogene Ende schiebt man ein mit seitlicher Öffnung versehenes Glasrohr von $2^1/_2$ Zoll Länge und $^1/_4$ Zoll Durchmesser, so daſs ein Glas-Bunsenbrenner entsteht, an welchem das Leuchtgas mit kleiner, nicht leuchtender Flamme verbrennt. Erhitzt man das Schiffchen vorsichtig, so kann man an der Flammenfärbung des über das Schiffchen streichenden Gases die Ggw. minimaler Mengen Bor in der untersuchten Probe erkennen. (London Chem. Soc. [23/4.*]; Chem. News **73**. 230. 15/5.) Bodländer.

R. G. Durrant, *Über eine neue Kobaltverbindung und eine rasche Methode zum Nachweis von Kobalt in Gegenwart von Nickel.* Setzt man zu der Lsg. eines Kobaltsalzes Natrium- oder Kaliumdicarbonat im Überschuſs und auſserdem Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man eine grüne Fl., die ein Kobaltat oder Kobalts. zu enthalten scheint. Allerdings ist die die Färbung bedingende Verb. noch nicht isoliert worden; ihre Zus. wird nur daraus gefolgert, daſs das Maximum der Färbung eintritt, wenn zwei Moleküle Wasserstoffsuperoxyd auf ein Atom Kobalt angewandt werden, wodurch die Rk. wahrscheinlich wird:

$$CoCO_3 + 2H_2O_2 = H_2CoO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Da die grüne Lsg. sich auch in Ggw. von Nickelsalzen bildet, so kann ihr Auftreten zum schnellen Nachweis von Kobalt selbst in Ggw. groſser Mengen von Nickel, sowie zum Nachweis von Nickel in Ggw. von viel Kobalt dienen. (London Chem. Soc. [23/4.*] Chem. News **73**. 228—29. 15/5.) Bodländer.

A. Classen, *Bemerkung zu der Mitteilung des Herrn O. v. Giese: Zur quantitativen Bestimmung des Bleies durch Elektrolyse.* Vf. giebt bekannt, daſs er die von O. v. Giese (**96**. I. 1209) veröffentlichte, im Laboratorium des Vf. ausgeführte Arbeit seiner Zeit textlich als unbrauchbar verworfen habe. (Z. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie **2**. 618. 20/5.) Schmitz-Dumont.

B. Neumann, *Die elektrolytische Bleibestimmung u. ihre Beeinflussung durch die Gegenwart von Arsen, Selen, Mangan.* Die im Jahre 1865 von LUCKOW begründete elektrolytische Abscheidung des Bleies als Bleisuperoxyd hat wegen ihrer Einfachheit u. Genauigkeit in der Praxis überall Eingang gefunden. Sie findet namentlich Anwendung zur Analyse des Bleiglanzes, von Hüttenprodd. u. Legierungen. Löst man die betr. Substanz in Salpeters. und filtriert von der Gangart ab, so kann man meist direkt elektrolysieren, da die Ggw. von den meisten anderen Metallen irrelevant ist; nur Silber u. Wismut können, da sie sich zum Teil ebenfalls an der Anode als Superoxyde abscheiden, den Bleind. verunreinigen, doch ist der dadurch verursachte Fehler, wie Vf. zeigt, thatsächlich so gering, dafs er in den meisten Fällen praktisch vernachlässigt werden kann.

Es hat sich nun herausgestellt, dafs die Ggw. von Arsen die vollkommene Abscheidung des Superoxyds verhindert. Die mitgeteilten Verss. zeigen, dafs bei Anwendung von 0,2238 g Blei unter Zusatz von 0,005 g Arsen (als arsensaures Na) 0,2126 g Blei, unter Zusatz von 0,01 g Arsen 0,1754 g, von 0,02 g Arsen nur 0,0068 g und unter Zusatz von 0,05 g Arsen gar kein Blei mehr als Superoxyd gefällt wurde. Die Dauer der Elektrolyse betrug eine Stunde. Das nicht gefällte Blei scheidet sich als solches zusammen mit metallischem Arsen an der Kathode ab, während ein Teil des letzteren als Arsenwasserstoff entweicht. Setzt man die Elektrolyse fort, wenn in der Fl. kein Blei mehr gel. ist, so vermehrt sich trotzdem die Superoxydmenge an der Anode, offenbar indem sich das Blei an der Kathode zum Teil wieder löst und nach der Anode wandert. — Praktisch ergiebt sich hieraus, dafs sich bei geringen Arsenmengen (Bruchteile eines Prozentes) doch noch brauchbare Resultate erzielen lassen, wenn man nur den Strom genügend lange einwirken läfst. Eine Verminderung der Säuremenge — es wurden stets 30 ccm Salpetersäure 1,4 angewandt — läfst den störenden Einflufs des Arsens noch stärker hervortreten.

Auch die Ggw. von Selen veranlafst eine unvollkommene Abscheidung des Bleies als Superoxyd. Die Erscheinungen sind ganz analog wie beim Arsen; an der Kathode scheidet sich metallisches Blei und Selen ab. Ersteres wird auch hier bei längerem Stromdurchgange zum Teil an die Anode übergeführt. Die störende Wirkung ist quantitativ nicht ganz so erheblich wie die des Arsens.

Mangan sollte in stark salpetersaurer Lsg., wie sie bei der Bleielektrolyse vorhanden ist, vollständig als Übermangans. in Lsg. gehen. Das trifft aber bei gröfseren Manganmengen (0,01—0,03 g auf 0,2238 g Blei) nur zu, wenn man in der Wärme u. mit starken Strömen (1,6—1,8 Amp., Temp. 70°) arbeitet, während bei gewöhnlicher Temperatur (20°) u. schwachen Strömen (0,8 Amp.) zu wenig Bleisuperoxyd erhalten wird. Steigt der Mangangehalt stark, so mischt sich dem Bleisuperoxyd an der Anode auch Mangansuperoxyd bei. Dasselbe tritt ein, wenn man bei schwachem Strome die Lsg. auf 70° erwärmt. Da die meisten Arten Bleiglanz nur Bruchteile eines Prozentes an Mangan enthalten, so bildet die Ggw. dieses Elementes praktisch keine Fehlerquelle.

Schliefslich hat Vf. der zu elektrolysierenden Bleilsg. kleine Mengen As, Se und Mn beigemengt, entsprechend bezw. 0,5, 0,5 und 1 % im Erz, und fand bei der wie gewöhnlich durchgeführten Elektrolyse (Dauer eine Stunde) statt 0,2238 g 0,2213 g Blei wieder. (Chem. Ztg. **20**. 381—83. 13/5.) MEYER.

Albert H. Low, *Die Kupferprobe nach der Jodidmethode.* PETERS' Jodidverf. ist nach Vfs. praktischen Erfahrungen den meisten übrigen Verff., selbst der Elektrolyse vorzuziehen. — Ausführung. Man l. ca. 19 g $Na_2S_2O_3$ zu 1 l u. bestimmt den Titer der Lsg. wie folgt: Man wägt genau 0,200 g Cu in einen 250 ccm-Kolben ein, fügt 5 ccm einer Mischung gleicher Voll. HNO_3 (D. 1,42) und W. hinzu und erhitzt bis zum völligen Verschwinden der roten Dämpfe. Nun entfernt man die

Flamme, setzt 6—7 g kryst. Zn-Acetat u. 15 ccm W. zu, erhitzt einen Moment zum Sieden, kühlt auf Zimmerwärme ab und verd. auf ca. 50 ccm. Alsdann fügt man 3 g KJ hinzu, l. dasselbe durch Umschwenken, worauf sich Cu_2J_2 abscheidet:

$$2(Cu2(C_2H_3O_2) + 4KJ = Cu_2J_2 + 4KC_2H_3O_2 + 2J.$$

Man titriert schliefslich das freie J mit $Na_2S_2O_3$ und Kleisterlsg. als Indikator vorsichtig zurück. Wägt man 0,5 g Erz ein, so entspr. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ ca. 1°/$_0$ Cu. — Zur Cu-Bestimmung in Erzen löst man 0,5 g in 5—6 ccm HNO_3 und verdampft die Lsg. fast zur Trockne, setzt 5 ccm konz. HCl zu, siedet wieder und verdampft schliefslich mit 5 ccm H_2SO_4 die HCl, bis H_2SO_4-Dämpfe entweichen. Dann läfst man abkühlen, fügt 20 ccm W. hinzu, erhitzt die Lsg. zum Sieden, um das wasserfreie $Fe_2(SO_4)_3$ zu l., filtriert vom $PbSO_4$ etc. ab und fällt im Filtrat Cu durch Al-Blech aus. Das gefällte Cu wird dann wie bei der Titerstellung weiter behandelt. (J. Amer. Chem. Soc. 457—62. Mai. [6/4.] Denver, Colorado.) HEFELMANN.

Leonard, *Probieren goldhaltigen Erzes und Sandes durch Amalgamation und mit dem Lötrohre.* Statt der üblichen Feuerprobe empfiehlt Vf. folgende Methode, welche gröfsere Mengen von Probegut mit einem einfachen App. zu verarbeiten gestattet. Die entnommene Probe von ungefähr 2 t Gewicht wird so lange zerkleinert und verjüngt, bis man eine Probe von einigen Pfund erhält, die im Mörser zerstofsen und durch einen Sieb geschlagen wird. Von diesem Probegut wägt man eine solche Menge sorgfältig, dafs man als Durchschnittswert des Erzes noch ein gut auswägbares Korn zu erhalten hoffen darf. Hierauf wird die ausgewogene Probe postenweise mit destilliertem, gereinigtem Quecksilber in W. verrieben u. das hierbei erhaltene Amalgam ausgewaschen. Destilliert man dann das Quecksilber ab, nimmt das edle Metall mit Probierblei auf, treibt dieses ab, so erhält man durch Wägen, Scheiden und Wiederwägen ein für die Bestimmung geeignetes Korn. Die Anreicherungsprodukte werden getrocknet und gewogen, woraus der Prozentgehalt sich leicht ergiebt. Da das Au gleichmäfsig in den Anreicherungsprodd. verteilt ist, so genügt eine kleine Probe, die mit dem Lötrohr verarbeitet wird. Die für das Wägen zu kleinen Körner werden mit einer gut gearbeiteten Skala gemessen. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **96**. 164—66.) HAZARD.

B. Tollens, *Über den Nachweis der Pentosen mittels der Phloroglucin-Salzsäureabsatzmethode.* Nach einleitender Übersicht des bisherigen Pentosennachweises giebt Vf. folgende genaue Anweisung: In ein Probierglas von etwa 1,5 cm Durchmesser wird die zu prüfende Fl. in 2,5—3 cm hoher Schicht gegeben, nach Augenmafs mit gleichem Volum HCl, D. 1,19, und 25—30 mg Phloroglucin versetzt, dann oberhalb der schon in ihrer Stellung vor dem Spektralapp. (gewöhnlicher Laboratoriumsapp. von DESAGA) befindlichen leuchtenden Flamme ganz allmählich erwärmt. Bei reinen Pentoselsgg. tritt bald die schön kirschrote Färbung auf. Man beobachtet nun im Spektralapp., ob der Absorptionsstreifen zwischen D. und F. vorhanden ist und sich verstärkt. Dann wird die Fl. etwas stärker, bis zu eben beginnendem Kochen erhitzt (die Fl. darf noch nicht aufwallen) und wieder im App. beobachtet, bis sich Verdunkelung der Rk., Trübung und Schwarzwerden des Gesichtsfeldes einstellen. Nach 2—3 Minuten kühlt man hierauf das Probierrohr durch Schütteln unter einem Wasserstrahl schnell ab und filtriert durch ein kleines, feuchtes, sehr gut ziehendes Filter ab. Die abgelaufene gelbe bis braune Fl. zeigt im Spektralapp. allgemeine Beschattung, aber keinen Pentosenstreifen. Der Filterinhalt wird mit W. bis zum farblosen Ablaufen des W. gewaschen, wobei derselbe, falls Pentosen (oder auch Galaktose) vorhanden waren, deutlich violette Nüance annimmt. Man schleudert das W. aus dem Trichterrohr, füllt das Filter mit 93°/$_0$ig. A., giefst den A. nochmals auf das Filter zurück und beobachtet das bei Ggw. von Pentosen oder Galaktose haltenden Substanzen violettrote Filtrat vor dem Spektralapp. Der meist zu dunklen

Lsg. wird dabei vorsichtig A. zugemischt, bis sie genügend Licht durchläfst, um den Pentosenstreifen gut zu zeigen. Meist ist infolge Trübung der Fl. das Spektrum etwas beschattet.

Reine wss. Lsgg. von Arabinose und Xylose gaben nach diesem Verf. noch bei $^1/_2$ °/₀₀ Gehalt ziemlich erkennbare, bei 2 °/₀₀ bereits nach dem Erwärmen mit HCl sehr deutlich den Pentosenstreifen. Harn mit 1°/₀₀ Pentose gab deutlichen Streifen, mit $^1/_2$—$^1/_4$ °/₀₀ zweifelhafte Resultate. Mit FEHLING'scher Lsg. gaben die Pentosen Cu_2O noch bei Verdünnungen, bei welchen obige Rk. versagte. Vf. prüfte Dextrose, Lävulose, Rohrzucker, Galaktose, Milchzucker, Raffinose, Mannose, Rhamnose auf ihr Verhalten gegenüber der obigen Behandlung mit HCl und Phloroglucin. Die erhaltenen Fll. zeigten keinen Absorptionsstreifen; dagegen gaben die Galaktose, sowie die Galaktose haltigen Zucker; Milchzucker, Raffinose deutlich violettliche Rückstände auf dem Filter, die in A. rotbraun l. Die Rückstände der übrigen Substanzen waren gelb bis bräunlich und in A. gelbbraun bis rotbraun l. Nur der Filterrückstand von Mannose war wl. und unvollständig, die anderen ll. in A.

Nach Einnahme von 2 g Arabinose fand Vf. in dem direkt entleerten Harn keine Pentosenrk., in dem nach $^3/_4$ Stunde entleerten sehr deutlichen Absorptionsstreifen, nach 4 Stunden nahm die Rk. ab, verschwand jedoch erst in dem nach 23 Stunden folgenden Harn gänzlich. Bei einem mit Heu u. Erdnufskuchen gefütterten Hammel wurde zwar aus dem Harn ein violettlicher Absatz erhalten, der indes keinen Streifen in der rotbraunvioletten alkoh. Lsg. zeigte. Sulfitlaugen der Cellulose gaben sehr schwache Rk. In verschiedenen Traubenweinen erhielt Vf. deutlich die Pentosenrk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1202—9.) 11/5. [18/4.].) SCHMITZ-DUMONT.

P. Solomin, *Über den Nachweis von Soda in der Milch.* Vf., mit Verss. beschäftigt, die Verfälschung der Milch mit Soda durch Vergärung zu ermitteln, wurde dabei auf ein von TSCHERBAKOFF (Wratsch 1896. Nr. 2) angegebenes Verf. aufmerksam gemacht, das er einer Nachprüfung unterwarf. Dieses Verf. beruht darauf, dafs ein Zusatz von 95°/₀ig. A. zu normaler Milch (1:1) grofsflockige Gerinnung verursacht; diese aber bleibt bei Zusatz von Soda (oder Borax) aus. Selbst 0,02°/₀ Sodazusatz sistiert nach TSCHERBAKOFF die Gerinnung 5 Min. lang. Vf. fand, dafs ein Gehalt von 0,06°/₀ Na_2CO_3 genügt, um diesen Effekt zu veranlassen, und dafs die Gerinnung auch dann nur in kleinen Flöckchen in die Erscheinung tritt, wogegen Milch ohne Sodazusatz in längstens $^1/_2$ Min. grofsflockig geronnen ist. Sodahaltige Milch, welche längere Zeit gestanden hat, ehe sie zur Unters. kommt, verhält sich etwas anders. In derartiger Milch kann man, wenn sie 48 Stdn. bei 7—10° C. aufbewahrt war, einen Zusatz von 0,08°/₀ Na_2CO_3 (als unterste Grenze) nach TSCHERBAKOFF nachweisen; dem Vf. gelang der Nachweis nach 24-stündigem Stehen der Milch erst von 0,1°/₀ Na_2CO_3-Gehalt an, u. von 0,2°/₀ Na_2CO_3 nach zweitägigem Stehen derselben. Da die Händler immer einen Überschufs von Soda verwenden, so wird das TSCHERBAOFF'sche Verf. in allen Fällen ausreichen, um die stattgehabte Verfälschung mit Soda auch nach längerer Zeit festzustellen, und, da es rasch und mühelos zum Ziele führt, den bisher üblichen Verff. vorzuziehen sein. — In gleicher Weise kann der Nachweis eines Zusatzes von Borax zur Milch geführt werden. Hierbei ist die Empfindlichkeit geringer, doch gelingt die Probe immerhin noch bei Anwesenheit von 0,08—0,1°/₀ Borax. (Hyg. Rundsch. **6**. 445—46. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Courlay und **Coremons**, *Chemischer Nachweis von Pferdefleisch.* Vff. vereinfachen das Verf. von BRÄUTIGAM u. EDELMANN (**93**. II. 889; **94** I. 485; vgl. auch NIEBEL **95**. II. 323; DRECHSLER **95**. II. 323) wie folgt: 50 g des Materials werden in möglichst frischem und zerkleinertem Zustande $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde mit 200 ccm W. ausgekocht. Die erhaltene Brühe wird durch ein genässtes Filter oder durch feinste Leinwand filtriert. Versetzt man einen Teil des Filtrats im Probierrohr mit einigen

Tropfen des aus 2 Tln. J, 4 Tln. KJ u. 100 Tln. W. bereiteten Reagens, so können folgende Erscheinungen auftreten: 1. Es entsteht entweder keine dunkelbraune Färbung, oder es tritt eine solche auf, welche, beim Erhitzen auf 80° verschwindend, beim Erkalten wieder erscheint. Im ersten Falle ist kein Pferdefleisch zugegen, wohl aber im zweiten Falle. Es kann sich auch im Filtrat eine durch Stärkemehl verursachte intensive Blaufärbung zeigen, welche die Glykogenrk. maskiert. Man fällt dann im Filtrat vom Fleisch die Stärke mit der 2—3fachen Menge konz. Essigs., filtriert u. behandelt das Filtrat neuerlich mit J-KJ-Lsg. Nach diesem letzteren Verf. konnte nur bei Pferdefleisch, nicht aber bei jenem von Rindern, Kälbern, Schweinen, Hunden und Katzen die Rk. beobachtet werden, soweit kein Fleisch eines tierischen Fötus vorlag, bei welchem die Rk. bekanntlich stets auftritt. Pferdefleisch liefert nach NIEBEL eine braune oder braunrote Farbe, fötales Kalbfleisch dagegen eine hellrote Färbung. Die Glykogenrk. tritt bei Pferdefleisch übrigens dann nicht ein, wenn das Fleisch vom inneren oder äußeren Kaumuskel des Pferdes stammt. (Ann. de médic. vétérin.; Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **10**. 173—74.) HEFELMANN.

J. **Jean**, *Quantitative Bestimmung des Kolanins.* Die fein gepulverten und mit Kalk gemengten Kolanüsse werden mittels Chlf. vom Caffeïn u. Theobromin befreit; das Pulver wird dann in einem SOXHLET-App. mit 90%igem A. vollständig extrahiert, wobei Kolanin, Gerb- und Farbstoffe in Lsg. gehen. Tannin und Farbstoffe werden aus dem vom A. befreiten Rückstande durch Kochen mit W. entfernt, wobei Kolanin als in W. unl. zurückbleibt, welches mit w. W. auf dem Filter gewaschen, getrocknet und zuletzt gewogen wird. Unreife Kolanüsse enthalten wenig Kolanin. (Rép. de pharm. **1896**. Nr. 3; Pharm. Centr.-H. **37**. 303. 14/5.) v. SODEN.

A. **Gawalowski**, *Rasche Bestimmung des annähernden Alkoholgehaltes und der Grädigkeit der Schankbiere.* Vf. hat bei einer großen Anzahl von Bieranalysen beobachtet, daß die scheinbaren Ballinggrade des entkohlensäuerten Bieres ziemlich befriedigend mit den nach HAGER indirekt ermittelten Alkoholgewichtsprozenten übereinstimmen. Die Differenzen betrugen nur 0 bis 0,6%. Bestimmt man weiterhin noch die Spindelanzeige des durch Eindampfen auf $^1/_3$ Vol. entgeisteten Bieres, so läßt sich die Stammwürzegradigkeit nach der Formel: $g = 2a + e$, wobei a den Alkoholgehalt, e den Extraktgehalt bedeuten, leicht ermitteln. Gedachtes Verf. soll nur zur Klassifikation der Schankbiere für Marktpolizei- und Steuerzwecke dienen. (Centralbl. f. Nahrungs- und Genußmittel-Chem., sowie Hyg. **2**. Heft 9; Sep. v. Vf. Brünn. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

L. **Braun**, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung der Rohmaltose in Würzen.* Die Bestimmung der Rohmaltose ist so großen Schwankungen unterworfen, daß zwei Untersuchungsstellen häufig verschiedene Werte bei ein u. derselben Probe erlangen. Die 1890 in Wien vereinbarten Verff. der Malzanalyse werden zur Zeit nicht mehr in allen brautechnischen Versuchsstationen befolgt, u. a. auch nicht die Vorschrift der Maltosebestimmung, welche in mancher Beziehung lückenhaft ist. Was zunächst den geeigneten Zeitpunkt zur Bestimmung der Maltose in den Laboratoriumswürzen anbelangt, so lehrten Verss. bei dunklen und hellen Malzen, daß es nötig ist, die Würzen möglichst bald nach dem Abläutern zu verarbeiten, aus praktischen Gründen jedoch vorderhand von einem Aufkochen der Maischen abzusehen. Die Wahl der Gefäße, in denen die Fällung vorgenommen wird, ist nicht unwichtig. Die Wiener Vereinbarungen schreiben Schalen von 13 cm Durchmesser vor, während meist flache Schalen von 9 cm Durchmesser, welche gleiche Resultate ergeben, im Gebrauche sind. Flache Henkelschalen von größerem Durchmesser liefern leicht zu niedrige Resultate. Vf. hält es außerdem für notwendig, die flachen Henkelschalen von 9 cm Durchmesser stets bedeckt zu halten. Unterschiede zeigen sich weiterhin

bei dem mehr oder weniger Längerstehenlassen nach Beendigung des Kochens bis zum Filtrieren. Die noch nach dem Sieden der Lsg. vorhandene Wärmemenge übt noch einen weiteren reduzierenden Einflufs aus, es scheint jedoch, dafs dieser Einflufs mit einer bestimmten Temperatur das Maximum erreicht, u. dafs von da ab wieder eher l. Nebenwirkungen hereinspielen. Setzt man nach Kusserow sofort nach vollendeter Reduktion 50 ccm k. W. hinzu, so erhielt Vf. einen niedrigeren Wert, als nach sofortigem Filtrieren ohne W.-Zusatz. Die Kochdauer überschreite nicht merklich 4 Minuten, u. die Würze ist den Wiener Vereinbarungen entsprechend erst in die sd. Fl. zu geben. Bei gleicher Kochdauer treten nun wieder Unterschiede zwischen Kochgefäfsen aus Porzellan und Glas auf, so dafs es geraten erscheint, gemäfs den Wiener Beschlüssen nur Porzellangefäfse zu verwenden. Kjeldahl führt diese Unterschiede auf den verschieden grofsen Einflufs der Luft auf die Fl. in beiden Arten von Gefäfsen zurück, was Vf. nicht bestätigt fand. Es scheint vielmehr das ungleiche Wärmeleitungsvermögen oder die Oberflächendifferenz bei den Gefäfsarten die Hauptrolle zu spielen. Endlich arbeitete Vf. im Verfolge der Kjeldahl'schen Verss. über die Fällung unter H-Zutritt unter wechselnden Druckverhältnissen sowohl im H-, wie O- und Luftstrom. Bei gleichen Verhältnissen zeigte sich nur eine höchst geringe Vermehrung des Cu_2O-Nd. im H-Strom, während sich die Bestimmungen im O- und Luftstrom sehr nahe standen. Zwischen Kjeldahl's Verf. und der Wiener Methode bestehen sehr grofse Differenzen, welche sich nicht durch den Einflufs der Luft, sondern in erster Linie durch die differierende Erwärmungsdauer erklären (Kjeldahl erhitzt 20 Minuten, bei der Wiener Methode ist eine Kochdauer von 4 Minuten vorgeschrieben). Vf. zieht die unter Berücksichtigung obiger Kautelen vorgenommene Ausführung nach der Wiener konventionellen Methode der länger dauernden Ausführung nach Kjeldahl vor, zumal sich auch Kjeldahl's Verfahren über das Niveau einer konventionellen Methode nicht erhebt. (Z. ges. Brauw. **19**. 241—44; 254—58. Weihenstephan. Brautechn. Vers.-Stat.) Hefelmann.

Frédéric Seiler, *Deutung der Resultate der Milchanalyse.* Die bekannten Formeln zur Berechnung eines Wasserzusatzes und Fettentzuges bei Milch mit Hilfe von D. und Fettgehalt der Markt- und Stallproben werden besprochen und an Beispielen erläutert. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34**. 161—63.) Hefelmann.

H. W. Wiley und **E. E. Ewell**, *Bestimmung der Laktose in der Milch durch doppelte Verdünnung und Polarisation.* Schon früher hat Wiley (J. Amer. Chem. Soc. **6**. 289) eine Arbeit über den gleichen Gegenstand veröffentlicht und dabei zur Entfernung der Eiweifskörper vor der Polarisation $Hg(NO_3)_2$ empfohlen. $Hg(NO_3)_2$ schlägt alle Eiweifskörper, welche bekanntlich optisch aktiv sind, nieder u. bewirkt, kalt angewendet, keinerlei Inversion der Laktose. Das Verf. Wiley's ist nur insofern bemängelt worden, als die von ihm angegebene Korrektur des Volums als zu niedrig bezeichnet wurde. Nach den vorliegenden Unterss. der Vff. ergab sich, dafs das Volum des Hg-Nd. der Milch je nach dem Fettgehalt derselben zwischen 2,5 u. 6 ccm beträgt. Um sich von dieser Korrektur unabhängig zu machen, suchten Vff., den wahren Milchzuckergehalt nach dem Prinzip der doppelten Verd. polarimetrisch zu bestimmen. Dieses Prinzip wurde zuerst von Scheibler für Zuckerlsgg. aufgestellt und von Bigelow und Mc Elroy für die Bestimmung des Milchzuckers verwertet (**94**. I. 306). Als Polarisationsapp. diente das neue Dreifeld-Schattenpolariskop von Schmidt u. Hänsch, das scharfe Ablesungen bis auf 0,05°/₀ erlaubt. Die Polarisationen wurden mit dem Inhalt einer 100 ccm- und einer 200 ccm-Mafsflasche gemacht nach Klärung der Milch mit saurem $Hg(NO_3)_2$. Stets wurde das doppelte Normalgewicht der Milch für den betr. App. abgewogen und im 400 mm-Rohr die Polarisation bestimmt. Bei Berechnung nach der Scheibler'schen Formel erhält man nicht absolut genaue Werte. Die wahre Polarisation ergiebt sich vielmehr nach

folgendem Schema: Sei x das Volum des Nd., y die gesuchte genaue Polarisation, a die Polarisation der Lsg. in der 100 ccm-Flasche, b die Polarisation der Lsg. in der 200 ccm-Flasche, so ist:

$$(200-x):(100-x) = a:b$$
$$200\,b-b\,x = 100\,a-a\,x$$
$$a\,x-b\,x = 100-200\,b$$
$$x = 100\,\frac{a-2\,b}{a-b}\;.\;.\;.\;.\;.\;(1)$$
$$(100-x):100 = y:a$$
$$\left(100-100\,\frac{a-2\,b}{a-b}\right):100 = y:a$$
$$100\left[a-\frac{a\,(a-2b)}{a-b}\right] = 100\,y$$
$$y = a-\frac{a\,(a-2\,b)}{a-b} = \frac{a^2-a\,b-a^2+2\,a\,b}{a-b} = \frac{a\,b}{a-b}\;.\;.\;.\;(2).$$

Man erhält nach (2) also die wahre Polarisation nach dem Verf. der doppelten Verd. durch Division des Prod. beider Ablesungen durch ihre Differenz. Die Genauigkeit des Verfs. wurde durch zahlreiche Bestim. in Mager-, Vollmilch, Rahm mit und ohne Quarzsandzusatz erwiesen. — SPÄTH u. v. RAUMER (**96**. I. 461; 625) verlangen, dafs die Milch vor der Polarisation gekocht werde, da sonst die Laktose möglicherweise Birotation zeige. Vff. legen indes den Werten dieser Forscher kein Gewicht bei, da diese nach dem Sd. der Milch mit Bleiessig klären, welcher nicht alle Eiweifsstoffe fällt. Das Defizit in der Rotation rührt nach Ansicht der Vff. wahrscheinlich von gel. gebliebenen linksdrehenden Eiweifskörpern her. Die von SPÄTH und v. RAUMER gemachte Annahme, dafs die Ggw. eines dextrinartigen Körpers die Rotation des Milchzuckers vermehre, halten Vff. für nicht zulässig, da der Beweis von dessen Ggw. noch nicht erbracht worden sei. — Ausführung des Verfs. der Vff.: Im Dreifeldschattenapp. von SCHMIDT und HÄNSCH drehen 32,91 g reine Laktose in 100 ccm Lsg. genau 100. Diese Zahl wird wie folgt berechnet. Eine Lsg. von 25 g Sukrose in 100 ccm zeigt $[\alpha]_D^{20}$ = 66,37, eine Lsg. von 33 g Laktose in 100 ccm $[\alpha]_D^{20}$ = 52,53, also verhält sich 66,37 : 52,53 wie x : 26,048, woraus x = 32,91. Man giebt 65,82 g Milch in einen 100 ccm-Kolben, klärt mit saurer $Hg(NO_3)_2$-Lsg., füllt bei 20° bis zur Marke auf, schüttelt gut durch, filtriert u. polarisiert das Filtrat im 400 mm-Rohr. Eine gleiche Quantität Milch wird in den 200 ccm-Kolben gegeben und ebenso behandelt. Die polarimetrischen Daten dienen zur Berechnung des wahren Volums der Laktoselsg. und des Prozentgehaltes der Milch an Laktose; bei genauen Bestimmungen ist die Formel der Vff., für gewöhnlich SCHEIBLER's Formel zu benutzen. — Die saure $Hg(NO_3)_2$-Lsg. wird wie folgt bereitet: Man l. Hg auf mit dem doppelten Gewicht HNO_3 (D. 1,42) und fügt zu der Lsg. 5 Vol. W. 10 ccm dieser Lsg. genügen für gewöhnlich, nur für die auf 200 ccm Milchlsg. ist es zuweilen nötig, mehr zuzusetzen, um klare Filtrate zu erhalten. — Die Genauigkeit des Verfs. ist grofs; Fehler über $^1/_{10}$% sind ausgeschlossen. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 428—34. Mai. [20/3.] Chem. Lab. of the N. S. Departm. of Agricult.) HEFELMANN.

Edmund C. Shorey, *Über zwei Fehlerquellen bei Zuckerrohranalysen.* Bei Bestimmung der in W. l. Nichtzuckerstoffe erhält man sehr verschiedene Resultate, wenn man mit k. W. oder verschieden lange Zeit mit h. W. extrahiert, nachdem aller Zucker herausgel. ist. Die Rohfaserbestimmung leidet naturgemäfs unter dieser Unsicherheit der Resultate, so dafs Vf. vorschlägt, den trockenen Rückstand der A.-Extraktion als Rohfaser zu bezeichnen. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der in Amerika üblichen Methode der Albuminoidbestimmung, bei der die Albuminoide

durch $Cu(OH)_2$ ausgefällt werden, u. im Nd. N bestimmt wird. Im rohen sauren Safte erhält man sehr verschiedene Resultate, je nachdem man die Fällung in dem k. Safte, dem auf 71—72° erhitzten oder 1 Min. zum Sd. erhitzten u. nach dem Erhitzen filtrierten Safte vornimmt. Neben koagulierbarem Eiweifs scheinen noch beträchtliche Mengen von Peptonen oder l. Albuminoiden vorhanden zu sein. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 462—65. Mai. [10/3.] Kohala Hawaii.) HEFELMANN.

J. Mayrhofer, *Über die Bestimmung der Stärke in Fleischwaren.* Die quantitative Stärkebestimmung in Wurst ist zur Zeit um so nötiger geworden, als man in einigen deutschen Verwaltungsbezirken 2—3% Mehlzusatz toleriert. Das bisherige Verfahren beruht auf dem Prinzip von POGGIALE, der Umwandlung der Stärke in Traubenzucker durch SS. Spätere Modifikationen des Verfs. haben dasselbe nicht abgekürzt. Vf. hat eine Methode zur Stärkebestimmung auf das von DRAGENDORFF (C. 1862. 523) angegebene Prinzip gestützt, nach welchem Stärke in alkoh. KOH-Lsg. unl. ist, während Zucker, Eiweifs, Fett etc. gel. werden. Zur Ausführung erwärmt man die betr. Fleischprobe auf dem Wasserbade mit 8%ig. alkoh. KOH-Lsg. Bei reinen Würsten bleibt aufser Cellulose kaum ein Rückstand, auch der Darm wird vollständig gelöst. Nach erfolgter Lsg. des Fleisches wird, um das Gelatinieren der Seife zu verhindern, mit h. A. verd., der unl. Rückstand auf Asbest- oder Papierfilter gesammelt und mit A. bis zum Verschwinden der alk. Rk. ausgewaschen. Sodann wird der Inhalt des Filters mit wss. KOH-Lsg. behandelt, die Stärke dadurch gel. und auf ein bestimmtes Volum gebracht. Leider läfst sich die alk. Lsg. nicht vollständig klären und polarisieren. Man säuert die alk. Lsg. mit Essigs. an u. fällt die Stärke mit A. aus, filtriert, trocknet und wägt dieselbe. Blinde Verss. ergaben sehr befriedigende Resultate. Da das Mehl in Wurstwaren ungleichmäfsig verteilt sein kann, so sind 60 g einer gröfseren Durchschnittsprobe zu verwenden. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 141—43. Mainz. Untersuchungsamt.) HEFELMANN.

Eduard Spaeth, *Über Fortschritte auf dem Gebiete der Untersuchung und Beurteilung von Kaffee und Kaffeesurrogaten.* Die Arbeit ist ein Bericht über die Unterss. aus den Jahren 1894 u. 1895. (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 144—48.) HEFELMANN.

G. Wesenberg, *Über die Brauchbarkeit der Gerber'schen acidbutyrometrischen Methode zur Milchfettbestimmung.* Ein Vergleich der acidbutyrometrischen Methode mit dem aräometrischen Verf. nach SOXHLET ergab unter 50 Fällen völlige Übereinstimmung 12-mal, Differenzen von —0,01 bis 0,05% Fett 25-mal (50% der Fälle), von —0,06 bis 0,10% Fett 12-mal (24% der Unterss.) u. in einem Falle über 0,10% Fett. Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich völlige Brauchbarkeit der GERBER'schen Methode für die polizeiliche Kontrolle der Milch, welche Vf. bei seinen Verss. vornehmlich im Auge hatte. Es empfehle sich aber in allen Fällen, welche zu Beanstandungen Veranlassung geben könnten, eine Kontrolle mit dem SOXHLET'schen aräometrischen oder mit dem gewichtsanalytischen Verf. anzustellen. (Hyg. Rundsch. **6**. 444—45. Hyg. Inst. Univ. Halle.) PROSKAUER.

H. Schrott-Fiechtl, *Über den wahrscheinlichen Fehler der Schnellmethoden nach Babcock, Gerber und Thörner im Vergleich zur gewichtsanalytischen Milchfettbestimmung (Sandmethode).* Die Fehlerquellen, an denen die sog. Schnellmethoden leiden, können einerseits bedingt sein durch die Kalibrierung der Mefsröhren, andererseits durch die Ausdehnung des Glases, dann durch Ablesungsfehler, schliefslich durch Volumabmessung der zu untersuchenden Milch. Vf. hat eine grofse Menge vergleichender Bestimmungen, denen die gewichtsanalytische Methode zu Grunde gelegt war, ausgeführt, wobei sich als Endmittel aus je 200 Ergebnissen sich Differenzen herausstellten bei den Verff.:

Gewichtsanalyt.	Babcock	Gerber	Thörner
3,40755 ± 0,01675%	3,4075% ± 0,112	3,41555% ± 0,009%	3,4235% ± 0,00910
	−0,00005%	+0,0080%	+0,01595.

Die Unterschiede sind so klein, daſs man sie als Ablesefehler ganz gut ansprechen kann, u. nicht bedeutend genug, um von vornherein irgend eine Methode für besser oder schlechter zu erklären. Die Erscheinung, die man den konstanten Fehler zu nennen pflegt, trat nirgends auf. Vf. berechnete ferner noch den mittleren Fehler der einzelnen Methoden u. zeigte, daſs unter allen Verff. derjenige beim gewichtsanalyt. Verf. am gröſsten ist. Er beträgt bei Doppelbest. für die Gewichtsanalyse 0,103%, Babcock 0,09%, Gerber 0,063% und Thörner 0,072%. Diese Fehler charakterisieren sich vornehmlich in zweifacher Weise bei Angabe der Resultate, nämlich 1. daſs der Experte durch die üblich gewordene Art und Weise, dem Richter aus Doppelbestimmungen lediglich den Mittelwert ohne dessen Fehler zu unterbreiten, keine fehlerlosen Zahlen giebt, 2. daſs derselbe alle Proben, welche unter der Grenze für den festgesetzten Minimalfettgehalt der Milch liegen, beanstandet, ohne zu bedenken, daſs auch Proben, die um einiges darüberstehen, dieses Mehr lediglich dem Fehler des Vfs. verdanken. Vf. weist an einem Beispiele nach, welche Unzuträglichkeiten dies für forensische Fälle nach sich ziehen könne. Der mittlere Fehler muſs auch in Betracht gezogen werden, wenn man die Trockensubstanz nach der Fleischmann'schen Formel auf Grund des mittels Schnellmethode ermittelten Fettgehaltes berechnet. (Milch-Ztg. **25**. 183—85. 199—201. 215—20. Redakt.-Lab. d. Milch-Ztg.) Prosk.

Weiss, *Eine neue Methode der Butterprüfung*. Vf. gründet sein Verf. auf die Beobachtung, daſs in einer Mischung von Ä. und Weingeist die Fette bei sehr verschiedenen Temperaturen sich lösen, u. daſs die in der Wärme klaren Lsgg. während der Abkühlung sich bei einer Temperatur trüben, die scharf begrenzt ist u. für jede Fettgattung einen bestimmten Wert hat. Das Butterfett hat den niedrigsten „Trübungspunkt". Das Verf. gestattet gleichzeitig, den Wassergehalt der Butter zu ermitteln. Der hierzu erforderliche App. besteht in einer trockenen Medizinflasche von 75 ccm Inhalt u. in einem durch den Kork der Flasche luftdicht eingeführten Thermometer. Das geschmolzene Fett u. die Äther-Weingeistmischung werden in die Flasche gebracht, der Kork an die Flasche durch eine Schnur mit Champagnerknoten befestigt und das Ganze in einem Wasserbade bis zur Lsg. des Fettes erhitzt. Während der Abkühlung bilden sich etwa 1° über dem Trübungspunkte in der Lsg. Streifen von sich ausscheidendem Fett, bis dann auf einmal die Fl. in ihrer ganzen M. sich trübt; diesen Punkt nennt Vf. den „kritischen Punkt" (K. P.). Für das gleiche Fett hängt K. P. ab von der Stärke des A. u. Ä., sowie von dem Verhältnis, in dem man beide verwendet. Für Butterfett erhielt Vf. bei Verwendung gleicher Teile Ä. und Spiritus, sowie 5 g Butterfett bei 15 Proben K. PP. 33—39°, für 5 Margarineproben unter gleichen Bedingungen 60—62,6°. Demnach kann man Zusätze von mehr als 20% Margarine selbst im ungünstigsten Falle nachweisen. Der A. hatte eine D. von 0,8037, der Ä. 0,720 bei 15°. — Den *Wassergehalt* der Butter kann man aus der Formel $p = 10 + \frac{1}{2}(t - t')$, worin p der Wassergehalt, t der K. P. für die Butter, t' derjenige für das Butterfett ist, berechnen, sobald man in diesem Falle einen Ä. von D. 0,722 und einen Spiritus von 95,75 Gew.-%, bezw. einen solchen von 86,2 Gew.-% verwendet. Die Unters. gestaltet sich folgendermaſsen: Man löst 5 g des Butterfettes in 10 ccm Ä. u. 10 ccm 86,2%igem A. und bestimmt K. P. der Lsg. (t'); derselbe muſs bei reinem Butterfett zwischen 32—38° C. liegen; dann löst man 7 g Butter, wie sie gerade vorliegt, in 10 ccm Ä. u. 10 ccm A. von 95,75 Gew.-%. Der Wassergehalt wird dann nach obiger Formel berechnet. Nicht empfehlenswert ist es, die beiden Mischungen von A. und Ä. vorrätig zu halten. (Milch-Ztg. **25**. 221—22. 243—44. Neutomischl.) Proskauer.

Patente.

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen.* Läfst man Diazosafranin mit β-Naphtol bei Ggw. freier organ. S., insbesondere von Essigs. und Kohlens., zusammentreten, so erhält man im Gegensatz zu der Kuppelung in alk. Lsg. Produkte, welche direkt vollkommen wasserlöslich sind, und zwar zum Teil so ll., dafs sie mit Kochsalz ausgefällt werden müssen. Aufserdem liefert diese Bildungsweise ein reineres Prod., da die zers. Wirkung der Alkalien auf Diazosafranine (dieselben werden schon durch Soda fast momentan zerstört) ausgeschlossen ist. (Patentbl. **17.** 269. DRP. 85 932. 12/2. 95.)

O. O. B. Froelich, Jersey-City. — *Darstellung von Verbindungen des Antimonfluorürs.* Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Antimonfluorürs mit neutralen Oxalaten der Alkalien oder des Ammoniaks einerseits und solchen Oxalaten andererseits, in denen ein Atom der betreffenden Alkalimetalle durch das monovalente Antimonyl SbO ersetzt ist, sowie schliefslich von Doppelverbindungen dieser beiden Gruppen. Behufs Ausführung des Verfahrens setzt man a. zu einer Lsg. von Oxals. und Flufss. im Verhältnis von 1 Mol. Oxals. zu 3 Mol. Flufss. die zur Bildung der gewünschten Verb. erforderliche Menge Antimonoxyd, und Alkali oder Ammoniak oder b. die genannten Alkalien zu den entsprechenden Mischungen der fertigen Lsg. von Alkali- oder Ammoniakoxalaten bezw. -Antimonyloxalaten und Fluorantimon. — Die neuen Salze entsprechen den Formeln: a. $SbFl_3.C_2O_4M_2$; b. $SbFl_3.C_2O_4(SbO)M$; c. $(SbFl_3)_2(C_2O_4)_2(SbO)M_3$, bezw. $(SbFl_3)_3(C_2O_4)_3(SbO)M_5$; $(SbFl_3)_4(C_2O_4)_4(SbO)M_7$; $(SbFl_3)_5(C_2O_4)_5(SbO)M_9$ etc. M repräsentiert Alkalimetall oder Ammoniak. — Die Vorzüge dieser Salze den bisher in der Färberei gebräuchlichen gegenüber liegen u. a. darin, dafs nicht Flufss. in Freiheit tritt, sondern Oxals., infolge dessen das Antimonoxyd rascher und vollständig an die tannierte Faser abgegeben wird. (Patentbl. **17.** 378. DRP. 86 668. 10/4. 94.)

L. P. Hulin, Modane, Savoie. *Darstellung der Säurecharakter besitzenden Peroxyde von Schwermetallen und der Alkalien, bezw. alkalischen Erden.* Metalle wie Blei, Antimon, Chrom und Mangan lassen sich durch einfaches Erhitzen an der Luft nicht in die Peroxyde überführen. Dies wird jedoch möglich, wenn man nicht die reinen Metalle, sondern ihre Legierungen mit Alkalimetall an der Luft erhitzt. So entsteht aus der Legierung von Blei und Natrium bleisaures Natrium, das je nach gewissen Einzelheiten bei Ausführung des Verf. eine andere Zus. zeigt. Durch Zers. mit W. wird das unl. Schwermetallperoxyd erhalten. (Patentbl. **17.** 307. DRP. 86 095. 17/6. 94.)

D. A. Péniakoff, St. Petersburg. *Darstellung von Doppelsulfiden des Aluminiums mit anderen Metallen.* Man erhitzt Thonerdesulfat und Schwefelalkali, Schwefelerdalkali, Zinksulfid oder Mangansulfid in möglichst wasserfreiem Zustande in Ggw. von Schwefel oder, weniger vorteilhaft, ohne diesen. Die Rk. vollzieht sich nach der Gleichung:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6MS = Al_2S_3.3MS + 3MSO_4 \quad \text{oder}$$
$$Al_2(SO_4)_3 + 3MS + 6S = Al_2S_3.3MS + 6SO_2.$$

An Stelle der genannten Schwefelverbb. können auch die leicht in Sulfide überführbaren Carbonate oder Sulfate verwandt werden. Das entstandene Produkt soll auf chemischem oder elektrolytischem Wege in bekannter Weise in Aluminium oder dessen Legierungen übergeführt werden. (Patentbl. **17.** 362. DRP. 86 523. 9/5. 93.)

W. Mills, London. *Darstellung von Eisenoxydul aus Eisenoxyd oder Eisenoxyduloxyd.* Nach vorgängiger mechanischer Reinigung und Zerkleinerung werden die oxydischen Eisenabfälle mit fein verteiltem, metallischen Eisen innig vermischt und geglüht. Dann findet die Reduktion nach folgender Gleichung statt: $Fe_2O_3 + Fe = 3FeO$. Das erhaltene Oxydul soll zur Herstellung einer schwarzen Malerfarbe oder, nach weiterer Reduktion, von amorphem Eisen dienen. (Patentbl. **17.** 362. DRP. 86 589. 31/3. 95.)

Schlufs der Redaktion: den 16. Juni 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 2. 8. Juli.

Apparate.

Gaston Seguy, *Über einen röhrenförmigen Ozonerzeugungsapparat.* Dieser auf dem Prinzip der Röhrenmaschinen beruhende neue App. ist zur Verwendung in der Industrie und Therapie und zu Desinfektionszwecken bestimmt. *A*, *B* und *C* sind die röhrenförmigen Ozongeneratoren, bei *M* findet der Eintritt, bei *A* der Austritt des zu ozonisierenden Gases statt. Jeder Generator enthält sieben enge, an beiden Enden offene Röhren mit äufseren und inneren Aluminiumspiralen. Die inneren Spiralen sind zu einem einzigen, aus dem Generator heraustretenden Metallfaden vereinigt, desgl. die äufseren Spiralen. Jeder Generator steht durch diese heraustreten den Fäden mit den beiden Polen einer Rolle (1, 2, 3), die durch eine Elektrizitätsquelle in Thätigkeit versetzt werden, in Verbindung. — Vf. hat eingehend die verschiedenen Bedingungen festzustellen versucht, bei welchen ein Maximum an Ozon erhalten wird. Als Beispiele von quantitativ durchgeführten Verss. giebt Vf. an, dafs beim Durchleiten von 1 l Luft, bei 4—5° in 4 Minuten mit einem Strom von 6 Volt und 8 Amp. (Transformation 30000 Volt), 17 mg Ozon, in einer Stunde im Mittel 170 mg Ozon erhalten wurden. Mit 1 l Sauerstoff wurden in 30 Sekunden bei 2—6° unter denselben sonstigen Bedingungen wie vorher 62 mg Ozon gewonnen. Wenn die Schnelligkeit des Durchganges des Gases vermehrt wird, kann man 250 mg pro Stunde erhalten. (C. r. de l'Acad. des sciences **122**. 1120—21. [18/5*.].) Hesse.

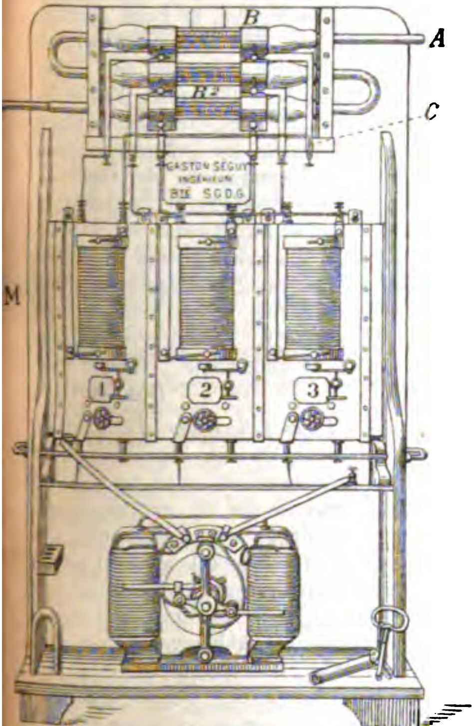


Fig. 5.

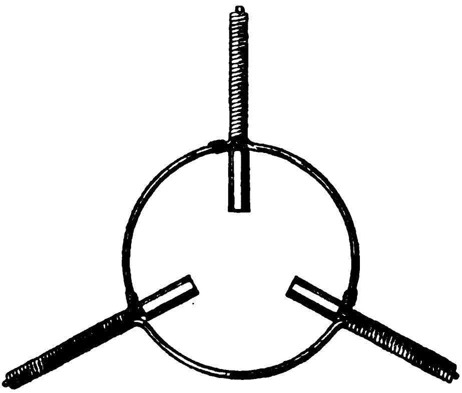


Fig. 6.

L. Schmelck, *Eine neue Form der Thondreiecke.* (Vgl. Collmann **92.** II. 18.) Diese Dreiecke, welche ein fast vollkommenes Umspülen des Tiegels mit der Flamme ermöglichen, sind aus der Zeichnung (Fig. 6) ohne weiteres verständlich. Der Tiegel ruht auf den innern Enden der drei Thonröhren. (Chem.-Ztg. **20.** 407. 20/5.) Meyer.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Douglas Mac Intosh, *Über die Berechnung der Leitfähigkeit von Gemischen von Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion.* Mac Gregor hat für die Leitfähigkeit eines Gemisches zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion auf Grund der Theorie der elektrolytischen Dissociation eine Formel aufgestellt, und diese Formel an den Beobachtungen von Bender über die Leitfähigkeit von Gemischen von Chlorkalium u. Chlornatrium geprüft. Bei der Berechnung der Formel hat Mac Gregor angenommen, daſs die Ionengeschwindigkeit der einzelnen Elektrolyte durch deren Mischung miteinander nicht verändert wird. Es ergab sich für verd. Lsgg. eine Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten, in konz. aber eine immer steigende Differenz. Der Vf. hat Mischungen von KCl und NaCl bei noch gröſseren Konzentrationen als Bender untersucht und hierbei gefunden, daſs die gemessenen Werte bis um 6,4% gröſser sind, als die nach Mac Gregor's Formel berechneten, wenn die Konzentrationen des Chlorkaliums auf 3,88, des Chlornatriums auf 5,12 Grammmol. im Liter anwachsen. Wenn die Ursache der Differenz zwischen beobachteten und berechneten Werten die gegenseitige Beeinflussung der Geschwindigkeiten der gemischten Ionen ist, ist eine noch gröſsere Abweichung in Gemischen von Chlornatrium und Salzs. zu erwarten, da die Ionengeschwindigkeit von Natrium und Wasserstoff weit gröſsere Verschiedenheit aufweist, als von Natrium u. Kalium. Es wurden Lsgg. unters., die bis 4,5 Grammmol. HCl u. bis 2,02 Grammmol. NaCl enthielten. Hier stimmen die berechneten und beobachteten Werte ziemlich nahe überein, und die Differenzen sind bald negativ, bald positiv. In stärkeren Konzentrationen ist der beobachtete Wert meist kleiner als der berechnete. (Philos. Mag. [5.] **41.** 510—16. Juni. Halifax. N. S.) Bodländer.

Ugo Zanninowich Tessarin, *Elektrolytische Dissociation der Lösungen in Ameisensäure.* Aus seinen ausgedehnten Versuchen zieht Vf. den Schluſs, daſs die Ameisens. mit vieler Energie die Salze elektrolytisch dissociiert, was im Einklang steht mit ihrer hohen Dielektrizitätskonstante, während sie die SS. gar nicht dissociiert, auch diejenigen nicht, welche es fast vollständig in wss. Lsg. werden. Es scheint sogar, daſs die SS. in Ameisensäurelsg. ein höheres Molekulargewicht als das einfache haben. Im allgemeinen ist die Dissociationsreihe der verschiedenen Substanzen nicht immer die gleiche in verschiedenen Lösungsmitteln, woraus sich ergiebt, daſs das Phänomen der Ionisation nicht in ausschlieſslicher Abhängigkeit von einer einzigen physikalischen Eigenschaft steht. (Gaz. chim. ital. **26.** I. 311—23. 16/5. [30/12. 95.] Padua. Chem. Univ.-Inst.) Fromm.

J. F. Eykman, *Refraktometrische Untersuchungen.* (Forts. von **96.** I. 147.) Während es dem Vf. nicht gelungen war, eine allgemeine Beziehung zwischen D u. den Brechungsindizes für alle organischen Verbb. aufzufinden, hatte er gezeigt, daſs die Molekularrefraktion desselben Stoffes bei verschiedenen Temperaturen sich besser durch die Formel $\frac{n^2-1}{n+0,4} \cdot \frac{M}{D}$, oder durch die Formeln $n-1$ oder $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ ausdrücken läſst. Es sollte festgestellt werden, ob sich in bestimmten homologen Reihen ein konstanter Wert der Änderung der nach dieser Formel berechneten Molekularrefraktion bei einem Zuwachs um CH_2 ergiebt, und in welcher Beziehung der Wert des Inkrementes für CH_2 bei einer Reihe zu den Werten desselben Instru-

mentes bei anderen Reihen steht. Zunächst wurden sieben von KRAFFT durch wiederholte sorgfältige Fraktionierung von Lignit dargestellte KW-stoffe untersucht. Es waren dies die Körper $C_{17}H_{36}$, $C_{18}H_{38}$, $C_{19}H_{40}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$ u. $C_{23}H_{48}$. Die Brechungsindizes u. D. wurden bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die nach des Vfs. Formel aus den Beobachtungen berechneten Molekularrefraktionen stimmen ausgezeichnet mit denjenigen überein, die sich aus den mit Hilfe der früheren Beobachtungen an den KW-stoffen C_6H_{14}, $C_{20}H_{42}$ und $C_{32}H_{66}$ berechneten Werten der Inkremente für CH_2 ergeben. Es folgt hieraus, daſs der Wert des Inkrementes für CH_2 in der Reihe der gesättigten KW-stoffe von C_6H_{14} bis $C_{32}H_{66}$ konstant bleibt. Es beträgt im flüssigen Zustande für den Zuwachs um ein CH_2 der nach des Vfs. Formel berechnete Wert von:

$$\beta = 10{,}431, \quad \alpha = 10{,}260, \quad A = 10{,}052, \quad \beta - \alpha = 0{,}71.$$

Diese Werte sind unabhängig von der Temperatur u. bis auf etwa eine Einheit der dritten Dezimale genau. Hieraus ergeben sich für die endständigen CH_3-Gruppen resp. für die beiden neben den CH_3-Gruppen in den gesättigten KW-stoffen enthaltenen Wasserstoffatome die Werte:

	β	α	A	$\beta-\alpha$
CH_3	12,285	12,105	11,885	0,180
H_2	3,71	3,69	3,67	0,020

(Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 52—60.) BODLÄNDER.

W. Spring, *Über die Farbe der Alkohole, verglichen mit der Farbe des Wassers.* Es wurden die Farbe, und die Durchsichtigkeit von Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol sowie von W. durch Beobachtung der gereinigten Fll. in einer Schicht von 26 m Dicke bestimmt. W. zeigt eine sehr rein blaue Farbe, Methylalkohol ist blau mit einem Stich ins Grüne, Äthylalkohol hat eine ähnliche, aber minder lebhafte Farbe, und Amylalkohol ist gelbgrün gefärbt. Es zeigt sich also eine Zunahme des gelben Farbentons bei wachsendem Molekulargewicht. Eine 26 m lange Schicht W. hat dieselbe Farbe wie eine 16,52%ige Lsg. von Cuprichlorid in einer Schicht von 0,314 m während 26 m Methylalkohol einer Schicht von 0,012 m und 26 m Äthylalkohol einer Schicht von 0,006 m der Kupferlsg. entsprechen. Die Farbe des Amylalkohols läſst sich mit der der Kupferchloridlsg. wegen des verschiedenen Tons gar nicht vergleichen. Die spektroskopische Unters. des durch die Fll. hindurchgegangenen Tageslichts ergab, daſs von W. hauptsächlich das Rot und Gelb absorbiert werden, während bei den AA. mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die Absorption im brechbarsten Teil des Spektrums immer mehr steigt. Man kann die Beobachtungen dahin deuten, daſs durch die Hydroxylgruppe das rote Ende durch die Kohlenstoffketten, das blaue Ende des Spektrums vorwiegend absorbiert wird. Diese Folgerung wurde durch die Untersuchung des Absorptionsspektrums einer 26 m langen Schicht eines Ligroïns, K. 60—110°, bestätigt. Die Fl. hat gelbe Farbe ohne die geringste Spur grün und das Spektrum zeigt grün, orange und etwas rot.

Die Durchsichtigkeit der drei Fll. wurde dadurch bestimmt, daſs zwischen das Auge und die Lichtquelle die 26 m dicke Schicht der untersuchten Fl. und so viel Platten eines rauchfarbenen Glases gebracht wurden, als nötig waren, den Durchgang des Lichtes ganz zu verhindern. Darauf wurde geprüft, wieviel Platten des Glases für sich, ohne die Fl., für denselben Zweck erfordert wurden. Die Absorption des Lichtes durch die angewandten Packete von Platten wurde photometrisch bestimmt. Es ergab sich, daſs das Absorptionsvermögen der Fll. bezogen auf W. = 1 für Methylalkohol 0,98629, für Äthylalkohol 0,98383, für Amylalkol 0,96576 und für Ligroïn 0,96568 ist. Durch die 26 m lange Wasserschicht werden 99,970% des hellen Tageslichtes absorbiert. Bei der groſsen Empfindlichkeit des Auges kann man die

relativ geringe durch eine 26 m lange Wasserschicht hindurchgehende Lichtmenge noch deutlich erkennen. — Eine einfache Beziehung zwischen dem Absorptionsvermögen der untersuchten Fll. und ihrem Molekulargewicht oder Molekularvolum, die Hartley und Huntington gefunden zu haben glauben, existiert nicht. — Der Vf. beabsichtigt, den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution organischer Fll. weiter zu untersuchen. (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [3.] **31.** 246—56. Lüttich Sep. vom Vf.). Bodländer.

W. Spring, *Über die Temperatur, bei welcher die Konvektionsströme die Undurchsichtigkeit einer Wassersäule von gegebener Länge herbeizuführen beginnen.* Der Verfasser hat in einer früheren Arbeit gezeigt, dafs die durch Verschiedenheit der Temperatur in einer Fl. herbeigeführten Konvektionsströme dem Lichte ein solches Hindernis bereiten, dafs durchsichtige Fll. undurchsichtig werden, und dadurch, dafs sie das Licht mehr reflektieren, stärker von demselben erhellt werden, als wenn sie sich im Temperaturgleichgewicht befinden. Um festzustellen, ob schon Temperaturschwankungen, wie sie durch den Wechsel von Licht und Schatten von Windstille und Wind in der Natur hervorgerufen werden, ausreichen, um die Undurchsichtigkeit durch Konvektionsströme herbeizuführen, wurde ein 26 m langes Glasrohr mit W. von 20° gefüllt und in einen Raum gebracht, dessen Temperatur 4° betrug. An das lange, horizontal liegende Glasrohr wurde ein senkrechtes Rohr angeschmolzen, in welchem das W. bei Temperaturänderungen stieg oder fiel, und welches ein sehr empfindliches Thermometer darstellte, indem 1° Temperaturdifferenz eine Niveaudifferenz von 53 mm ergab. Das W. im 26 Meter-Rohr blieb bei der Abkühlung völlig undurchsichtig, bis die Wassersäule im senkrechten Rohr nur noch 30 mm über der definitiven Stellung stand, bis also die Temperatur nur noch 0,57° höher war, als die der Umgebung. Vollständige Durchsichtigkeit trat erst bei völligem Temperaturgleichgewicht ein. Es genügen also geringe Temperaturschwankungen, um die Undurchsichtigkeit des W. und die stärkere Lichtreflexion desselben hervorzurufen, und solche Schwankungen spielen bei vielen natürlichen Lichteffekten auf Wasserflächen eine wichtige ursächliche Rolle. (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [3] **31.** 256—60. Lüttich; Sep. vom Vf.). Bodländer.

R. F. D'Arcy, *Über gewisse Ansichten, betreffend den Zustand der gelösten Substanz in Lösungen von Natriumsulfat.* Es wurde die Zähigkeit konzentrierter Lsgg. von Natriumsulfat bestimmt, die durch Auflösung des wasserfreien Salzes oder seiner beiden Hydrate dargestellt worden waren. Die Zähigkeit ist bei gleicher Konzentration die nämliche, aus welchem Salz auch die Lsg. hergestellt wurde. Es folgt hieraus, dafs der Zustand des gel. Salzes unabhängig von der Natur des Salzes ist, aus dem die Lsg. bereitet worden ist. (London Chem. Soc. [7/5*]. Chem. News. **73.** 252. 29/5.) Bodländer.

A. Piccini, *Die Superperoxyde in Beziehung zum periodischen Systeme der Elemente.* Theoretische Betrachtungen zum Teil polemischer Natur ohne Experimente. (L'Orosi **19.** 37—46. Febr. Florenz. Lab. f. pharm. Chem. d. Istit. super.) Fromm.

K. Rogóyski und G. Tammann, *Über adiabatische Volumänderungen an Lösungen.* Man kann mit Hilfe der mechanischen Wärmetheorie die Temperaturänderungen berechnen, die eine Fl. von bekanntem Ausdehnungskoeffizienten und bekannter spez. Wärme erleidet, wenn durch Schwankungen des äufseren Druckes ihr Volum adiabatisch verändert wird, d. h. ohne dafs Wärme ein- oder austreten kann. Eine unter starkem Druck befindliche Fl. wird sich bei plötzlichem Nachlafs des Druckes abkühlen. Die berechnete Abkühlung mufs mit der beobachteten zusammenfallen, wenn nicht Dissociations- oder Associationsvorgänge in der Fl. durch den Druck beeinflufst werden, und beim plötzlichem Nachlassen des Druckes nicht

unmittelbar die Fl. in ihren für gewöhnlichen Druck normalen Zustand zurückkehrt. Die Dissociation der Lsg. eines Elektrolyten nimmt bei Zunahme des Druckes der Lsg. zu. Beim Nachlassen des Druckes geht die Dissociation vielleicht nicht sofort auf den normalen Wert zurück, sondern erst allmählich, so daſs der entsprechende Teil der Dissociationswärme erst allmählich unter Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur zur Geltung kommt. In diesem Falle wird die berechnete Temperaturerniedrigung bei plötzlichem Drucknachlaſs höher oder niedriger sein als die beobachtete. Auch Bildung oder Zerfall von Hydraten in der Lsg. kann vom Druck beeinfluſst werden, und nach Aufhebung des Druckes kann die Herstellung des normalen Druckes eine meſsbare Zeit erfordern. In beiden Fällen muſs aus Bestimmungen der Temperaturänderung bei plötzlichem Drucknachlaſs und Vergleich mit dem berechneten Wert sich ein Aufschluſs über die Geschwindigkeit der Dissociations- oder Hydratationsvorgänge gewinnen lassen. Für die Berechnung der Temperaturänderungen wurde die Annahme gemacht, daſs der Ausdehnungskoeffizient der Lsgg. unter einem bestimmten Druck gleich dem des Lösungsmittels unter einem um die Differenz der Binnendrucke von Lsg. und Lösungsmittel vermehrten Druck ist.

Zur Bestimmung der Temperaturänderung nach plötzlichem Drucknachlaſs wurde die Leitfähigkeit der untersuchten Lsgg. bei dem Druck, unmittelbar nach dem Drucknachlaſs und einige Zeit später, nach eingetretenem Gleichgewicht, festgestellt. Der Widerstand steigt nach dem Drucknachlaſs nicht nur auf den der herrschenden Temperatur und dem Druck von einer Atmosphäre entsprechenden Wert W_1, sondern infolge des Sinkens der Temperatur noch höher auf den Wert W_2. Bei bekannter Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur läſst sich aus der Differenz von $W_2 - W_1$ die Temperaturabnahme beim plötzlichen, also nahezu adiabatischem Drucknachlaſs berechnen. Untersucht wurden Lsgg. von NaCl, KCl und $ZnSO_4$ in W. und von NaCl in wss. A. Es waren nach dem bekannten Einfluſs des Druckes auf die Dissociation bei diesen Stoffen auch bei sehr geringer Dissociationsgeschwindigkeit nur sehr kleine, innerhalb der Beobachtungsfehler liegende Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung zu erwarten. Die vorhandenen Differenzen sind beim KCl und NaCl teils negativ, teils positiv. Beim Zinksulfat sind die beobachteten Temperaturänderungen meist — im Mittel um 0,04° —, kleiner als die berechneten. Die Gründe dieser Abweichung lassen sich noch nicht mit Bestimmtheit angeben. Die Ausdehnungskoeffizienten der Lsgg sind, wie aus der nahen Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung hervorgeht, gleich den Ausdehnungskoeffizienten des Lösungsmittels unter einem um den Wert der Differenzen der Binnendrucke vermehrten Druck. (Z. Physik. Chem. **20**. 1—18. 29/5. Dorpat.) BODLÄNDER.

Th. Salzer, *Eine Krystallwassertheorie*. II. (Forts. von **96**. I. 1155). Der Vf. giebt einen Überblick über seine Regeln, betreffend den Zusammenhang zwischen Krystallwassergehalt und Konstitution, über welche früher (**95**. II. 747. 986) berichtet worden ist. (Pharm. Ztg. **41**. 366—67. 30/5.) BODLÄNDER.

Walter Löb, *Neue Arbeitsmethoden der organischen Chemie*. Vf. wünscht, die Anwendung elektrolytischer Methoden zu erleichtern dadurch, daſs er eine elektrische Anlage unnötig macht, die Versuchsdauer herabsetzt u. die Stromausbeute verbessert. Zu diesem Zweck wird von dem Gedanken ausgegangen, daſs die gewünschte Rk. selbst Erzeugerin des elektrischen Stromes sein soll, oder daſs die Stoffe, welche durch den Strom verändert werden sollen, selbst an der Zus. des galvanischen Elementes beteiligt sind, dessen Strom durch einen Kurzschluſs entladen wird. — So kann Nitrobenzol rasch u. völlig zu Amidophenol reduziert werden, wenn sich Nitrobenzol in konz. H_2SO_4 und Platin im Thoncylinder befinden, verd. H_2SO_4 und Zink auſserhalb des Cylinders und zwischen Platin und Zink Kurzschluſs hergestellt wird. Ebenso erhält man Azoxy- und Hydrazobenzoës. bei folgender Anordnung: Platin,

o-Nitrobenzoës. und Alkali im Thoncylinder, verd. H_2SO_4 und Zink aufserhalb desselben. Vf. verspricht, praktische App. zu konstruieren und zu beschreiben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1390—92. 8/6. [12/5.] Aachen. Technische Hochschule elektrochem. Institut.) FROMM.

J. Traube, *Über Racemie.* Es wird erörtert, welche Schlüsse aus D., bezw. dem Molekularvolum auf die Racemie gezogen werden können. Weinsäureester, Traubensäureester, sowie die SS. derselben, Methyldibenzylester der Glycerins., Limonen u. Dipenten, Isoamylalkohol, Coniin u. Copellidin werden unter diesem Gesichtspunkte diskutiert und als Ergebnis folgende Sätze aufgestellt: 1. Die aktiven Formen, sowie die entsprechende inaktive Form der optischen Isomeren haben, so weit Beobachtungen bis jetzt vorliegen, gleiches oder annähernd gleiches Molekularvolum u. demnach auch gleiches oder annähernd gleiches Molekulargewicht. Hierbei ist es gleichgültig, ob die inaktive Form eine Verb. oder ein Gemenge darstellt. — 2. Es folgt hieraus, dafs nichtassociierende Fll., wie KW-stoffe, Ester, Ä. etc. auch keine racemischen Verbb. im flüssigen Zustande bilden können. — 3. Nur associierende Fll., wie Hydroxylverbb. etc., sowie feste Stoffe bilden racemische Verbb., und zwar nach der Gleichung: dd + ll = 2 2l. — 4. Ob in letzterem Falle eine Verb. oder ein Gemenge vorliegt, entscheidet die Gesamtheit der physikalischen Eigenschaften, wie namentlich Krystallform, Kontraktion, thermische Ausdehnung, Wärmetönung u. Löslichkeit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1394—97. 8/6. [13/5.] Organ. Lab. techn. Hochschule Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

Raoult Varet, *Thermische Untersuchungen über die Verbindungen des Quecksilbercyanids mit den Haloidsalzen.* Eine zusammenfassende Darst. früherer Unterss. des Vfs. aus den Jahren 1894 u. 1895, über welche im C. bereits berichtet worden ist. (Ann. Chim. Phys. [7.] **8**. 240—88. Juni.) ARENDT.

Organische Chemie.

H. Fournier, *Über die Diäthylenkohlenwasserstoffe.* Das früher (**95**. II. 890) dargestellte *6-Methylheptadiën-1-3* entsteht auch aus dem Chlorid (I.), K. 150—155°, welches durch Einw. von PCl_5 auf abgekühltes Isobutylallylcarbinol dargestellt wurde, beim Erhitzen mit KOH. Der so gewonnene KW-stoff hat D^{22}. 0,741, K. 116 bis 118°, giebt in Chloroformlsg. bei —16° ein flüssiges Tetrabromid, $C_8H_{14}Br_4$, welches bei —15° nicht fest wird. — *Kohlenwasserstoff aus Äthylallylcarbinol.* Aus dem Äthylallylcarbinol wurde das Chlorid (II.), K. 115—120°, mittels PCl_5 dargestellt u.

I. $CH_3.CH(CH_3).CH_2.CHCl.CH_2.CH{=}CH_2$

II. $CH_3.CH_2.CHCl.CH_2.CH{=}CH_2$

aus diesem mittels konz. alkoh. KOH ein KW-stoff, wahrscheinlich *Hexadiën-1.3*, $CH_3.CH_2.CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$, farblose Fl., D^{12}. 0,714, K. 72—74°, gewonnen. Dieser KW-stoff giebt mit Br neben einem festen Tetrabromid, $C_6H_{10}Br_4$, Prismen, F. 91 bis 92°, auch ein stereoisomeres, flüssiges Bromid, $C_6H_{10}Br_4$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 400—4. 9/4. Poitiers. Fakultät d. Wiss.) HESSE.

Henri Moissan und **Ch. Moureu**, *Einwirkung von Acetylen auf Eisen, Nickel und Kobalt, welche durch Wasserstoff reduziert worden sind.* Beim Überleiten von reinem Acetylen über die genannten, fein verteilten Metalle wird das Gas von denselben unter starkem Erglühen absorbiert. Das Experiment ist besonders glänzend bei Anwendung von Eisen. Bei der Rk. entsteht in reichlicher Menge eine fein verteilte, metallhaltige Kohle, aufserdem alle KW-stoffe, welche sich durch Kondensation

des Acetylens bilden können, insbesondere Bzl. Das sich entwickelnde Gas besteht fast vollständig aus Wasserstoff. Diese Rkk. sind die Folgen eines physikalischen Phänomens. Die außerordentlich porösen Metalle absorbieren das Acetylengas sehr energisch, die dadurch entstehende Wärme bewirkt die Zersetzungserscheinungen. Wenn diese Erklärung richtig ist, so müssen alle sehr porösen Körper dieselbe Erscheinung zeigen. Verss. mit Platinschwamm ergeben dasselbe Resultat und wird dadurch die obige Erklärung bestätigt. — Wenn man das Acetylen mit N verd., so kann man das Glühen verhindern, die Absorption des Gases, sowie die Bildung von H findet aber dennoch statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1240—43. [1/6.*].)
Hesse.

V. Meyer und **W. Pemsel**, *Notiz über eine eigentümliche Zersetzung des Dijodacetylens*. Dijodacetylen wandelt sich nicht, wie A. v. Bayer annahm, in Hexajodbenzol um, sondern in *Tetrajodäthylen*, C_2J_4, große Prismen, F. 187°. Diese Umsetzung erfolgte sowohl unter Einwirkung des Lichtes als Erwärmen des C_2J_2 in Lösungsmitteln. Als die Zers. durch Erhitzen mit W. im verschlossenen Rohr im Wasserbad vorgenommen wurde, bildete sich eine schwarze, schlackenartige Masse, welche mit Ä. und A. von reichlichen Mengen C_2J_4 befreit, dann mit W., A., Ä., Nitrobenzol extrahiert ein zartes, samtschwarzes Pulver hinterließ, dessen Analyse 71,4% C; 16,5% J; 2,0% O; 10,1% O ergab. Vff. glauben, daß der wesentliche Verlauf der Umsetzung nach der Gleichung: $2C_2J_2 = C_2J_4 + C_2$ erfolgt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1411—12. 8/6. [11/5.] Univ.-Lab. Heidelberg.) Schmitz-D.

August Harpf, *Acetylen, eine Kohlenstoff-Wasserstoffsäure*. Vf. stellt das Acetylen auf gleiche Linie mit HCl, HBr, HJ, HF, H_2S u. nennt diesen KW-stoff „die Wasserstoffsäure des Kohlenstoffs“. Bei einem Vergleich mit dem Fluorwasserstoff tritt diese Analogie im chemischen Verhalten und auch in den physikalischen Eigenschaften besonders deutlich vor. (Chem.-Ztg. **20**. 439. 3/6. Przibram. k. k. Bergakad.)
Meyer.

Guinchant, *Neue Derivate der Cyanessigester*. Vf. versuchte, bei Darstellung der Acylcyanessigester den Verlust von 50% des Cyanacetats zu vermeiden, welcher nach dem bisher angewandten Verf. entsteht. Zu diesem Zwecke wurde das Natriumcyanacetat zu dem Säurechlocid in äquivalenten Mengen gegeben, derart, daß das entstehende Acylcyanacetat stets in Ggw. überschüssigen Säurechlorids sich befand. Die Ggw. von A. mußte vermieden, die Na-Verb. also in festem Zustand angewandt werden. Unter diesen Bedingungen wurde indes nur wenig Acylcyanacetat, dagegen mit einer Ausbeute von 50% neue Verbb. erhalten. — Aus der Na-Verb. des Cyanessigsäuremethylesters wurden mit Acetylchlorid, welches mit 5—6 Tln. wasserfreiem Ä. verd. war, Krystalle gewonnen, welche ll. in A., wl. in Ä. waren, mit Eisenchlorid nicht die Rotfärbung der Diketone, aber mit Alkali eine gelbe Färbung wie die Triketone und die Isonitrosoester geben. Vf. nennt diese Verb. *Acetyldicyanessigsäuremethylester*, F. 101°. Die alkoh., bis zur neutralen Rk. gegen Phenolphtaleïn mit wss. KOH versetzte Lsg. bildet ein K-Salz einer neuen S., F. 240°. — *Acetyldicyanessigsäureäthylester*, aus Natriumcyanessigsäureäthylester u. Acetylchlorid gewonnen, hat F. 83°, ist leichter l. in Ä. und weniger l. in W., als das niedere Homologe, krystallisiert in großen, klinorhombischen Tafeln.

Konstitution. Unter Annahme einer analogen Aldolbildung wie bei den von Claisen (**90**. I. 262) angegebenen Reaktionen, würden die obigen Verbb. nach der Gleichung:

$$\underset{\substack{|\\CO_2R}}{CN{-}CH}{-}{-}\underset{\substack{|\\CH_3}}{C}{=}O + \underset{\substack{|\\CO_2R}}{H{-}CH}{-}CN = \underset{\substack{|\\CO_2R}}{CN.CH}{-}{-}\underset{\substack{|\\CH_3}}{C}(OH){-}\underset{\substack{|\\CO_2R}}{CH}{-}CN$$

sich bilden. Zu derselben Formel gelangt man, wenn man annimmt, daſs der Acetylcyanessigester auch der Enolformel $\begin{array}{l}C(OH)=C.CN\\ CH_3 \quad\;\; CO_2R\end{array}$ entsprechend reagieren kann. — Obige Formeln sollen bis zur genaueren Feststellung für die neuen Verbb. angenommen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1209—12. [26/5.*] Nancy. Chem. Inst. Lab. von HALLER.) HESSE.

P. Cazeneuve, *Über eine neue Darstellungsmethode der Glycerinsäure.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Chlorsilber und Natronlauge entsteht nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 4AgCl + 4NaOH = C_3H_6O_4 + 4Ag + 4NaCl + 3H_2O.$$

Glycerinsäure ohne gleichzeitige Bildung von Aldehyden. Die S. wird durch Behandlung mit reinem Aceton vom Glycerin, welches darin vollständig unl. ist, getrennt. Zur Darst. der S. muſs ein Überschuſs von Glycerin u. NaOH angewendet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1206—7. [26/5.*].) HESSE.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. X. Kombinationen, welche zu Estern der Methylacetylentetracarbonsäure (Butansäure-2-methylsäure-3-dimethylsäure) führen sollten.* Die beschriebenen Verkettungsprozesse (**94**. II. 193) sollten bei normalem Verlauf zu Monomethylacetylentetracarbonsäureester führen:

I.

$$\begin{array}{l}RO\cdot CO\\ CH_3\cdot \dot{C}\cdot Na\\ RO\cdot \dot{C}O\end{array} + \begin{array}{l}CO_2R\\ Cl(Br)\cdot \dot{C}\cdot H\\ \dot{C}O_2R\end{array} = NaCl(Br) + \begin{array}{l}RO\cdot CO\;COOR\\ CH_3\cdot \dot{C}-\dot{C}\cdot H\\ RO\cdot \dot{C}O\;\dot{C}OOR\end{array}$$

II.

$$\begin{array}{l}RO\cdot CO\\ CH_3\cdot \dot{C}\cdot Cl(Br)\\ RO\cdot \dot{C}O\end{array} + \begin{array}{l}COOR\\ Na\cdot \dot{C}\cdot H\\ \dot{C}OOR\end{array} = NaCl(Br) + \begin{array}{l}RO\cdot CO\;COOR\\ CH_3\cdot \dot{C}-\dot{C}\cdot H\\ RO\cdot \dot{C}O\;\dot{C}OOR\end{array}$$

Diesen Gleichungen entsprechen vier Kombinationen.

Versuche: 1. Natriummethylmalonsäuredimethylester und Chlormalonsäuredimethylester ergaben beim Kochen (4 Stunden) als Prodd.: *Acetylentetracarbonsäureester*, $C_{10}H_{14}O_8$ (F. 136°) und *Dicarbintetracarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_8$, nicht aber das normale Verkettungsprod., den *Methylacetylentetracarbonsäuremethylester*, $C_{11}H_{16}O_8$. Die Rk. entsprach den Gleichungen (III. und IV.).

III.

$$\begin{array}{l}CH_3O\cdot CO\\ CH_3\cdot \dot{C}\cdot Na\\ CH_3O\cdot \dot{C}O\end{array} + 2\begin{array}{l}CO_2CH_3\\ Cl\cdot \dot{C}\cdot H\\ \dot{C}O_2CH_3\end{array} = \begin{array}{l}CH_3O\cdot CO\;CO_2CH_3\\ \quad\;\; \dot{C}=\dot{C}\\ CH_3O\cdot \dot{C}O\;\dot{C}O_2CH_3\end{array} + 2NaCl + 2\begin{array}{l}CH_3O\cdot CO\\ CH_3\cdot \dot{C}H\\ CH_3O\cdot \dot{C}O\end{array}$$

IV.

$$3\begin{array}{l}CH_3O\cdot CO\\ Cl\cdot \dot{C}\cdot H\\ CH_3O\cdot \dot{C}O\end{array} + 3NaO\cdot CH_3 = 3CH_3OH + 3NaCl +$$

$$\begin{array}{l}CH_3O\cdot CO\\ H\cdot \dot{C}\\ CH_3O\cdot \dot{C}O\end{array}\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\begin{array}{l}CO_2CH_3\\ \dot{C}H\\ \dot{C}O_2CH_3\end{array} + \begin{array}{l}CO_2CH_3.\\ CH_3O\cdot \dot{C}\cdot OCH_3\\ \dot{C}O_2CH_3\end{array}$$

Die Anwesenheit des regenerierten Methylmalonsäuredimethylesters u. des Mesoxalsäuretetramethyläthers wurde in den Reaktionsprodd. festgestellt, u. zeigt dieser

Vers., daſs auch Monochlormalonester Derivate liefern kann, welche eigentlich vom Dichlorester abgeleitet werden müssen.

2. Natriummethylmalonsäuredimethylester und Brommalonsäuredimethylester liefern den *Pentandisäure-2,3,3,4-tetramethylsäurehexamethylester*, $C_{18}H_{20}O_{12}$ (𝔐. I. 1059), geringe Mengen des normalen Verkettungsprod. des *Methylacetylentetracarbonsäureesters*, $C_{11}H_{16}O_8$, und regenerierten *Methylmalonsäureester*, so daſs der Unterschied zwischen Chlorester und Bromester hier derselbe ist wie bei der Umsetzung mit Natriummalonester.

3. Natriummethylmalonsäurediäthylester und Chlormalonsäurediäthylester geben als anomales Produkt den *Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester*, $(C_2H_5O.CO)_2CH.CH(CO_2C_2H_5)_2$ (F. 76°).

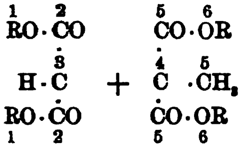
4. Natriummethylmalonsäurediäthylester und Brommalonsäurediäthylester liefern neben den anomalen Prodd.: *Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester* u. *Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester*, $(C_2H_5OCO)_2C:C(CO_2C_2H_5)_2$ (F. 58°) und neben regeneriertem *Methylmalonsäurediäthylester* das normale Verkettungsprodukt, den *Methylacetylentetracarbonsäuretetraäthylester*, $(C_2H_5OCO)_2C(CH_3).CH(CO_2C_2H_5)_2$ (vermutlich ölig).

5. Natriummalonsäurediäthylester und Chlormethylmalonsäurediäthylester gaben neben Methylmalonester den Acetylentetracarbonsäureester.

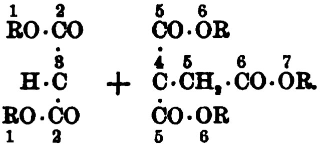
6. Natriummalonsäurediäthylester u. Brommethylmalonsäurediäthylester führten zu *Dicarbintetracarbonester* (schon von S. Ruhemann gefunden) und in geringem Betrage zu dem normalen Prod., dem *Methylacetylentetracarbonester* neben Methylmalonester.

Die Verss. zeigen, daſs die in dem Skelett (V.) vorhandenen Kollisionen: 1—5 und 1—6, wie vorausgesehen, der Entstehung des normalen Prod. Schwierigkeiten bereiten, welche am gröſsten sind, wenn die Positionen 1—6 von Äthyl eingenommen werden, und wenn es sich um die Bildung von Chlornatrium handelt.

V.

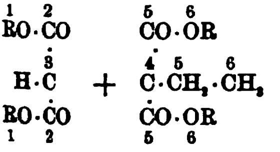


VI.



Würde der räumliche Einfluſs auf den Verlauf dieser Verkettungsreaktionen lediglich von der Gröſse und nicht von der chemischen Natur der Radikale abhängen, so müſste die normale Verkettung zu dem Gebilde (VI.) ganz ausbleiben, was nicht der Fall ist. Es handelt sich daher hier um „Kollisionen der Schwingungsbahnen“, und hält es Vf. für nicht ausgeschlossen, daſs durch weitere Aufklärung dieses Begriffes, zugleich die Begriffe: Gröſse und chemische Natur der Radikale in ein verständliches Verhältnis gesetzt werden. Daſs das Schema VI. trotz mehrfacher Besetzung von kritischen Positionen (1—5 und 1—6) durch Kohlenstoffatome dynamisch günstiger ist als Schema V. und Schema VII. ist auf dynamische und nicht auf statische Verhältnisse zurückzuführen. Die in 6 befindliche Gruppe CH_3 (VII.) beansprucht mit ihren Schwingungsbahnen andere Raumanteile als die im Schema VI. in der Position 6 befindliche Gruppe CO, und scheint es Vf. daher verfrüht, theoretische Schlüsse allgemeiner Natur aus dem noch zu geringen Experimentalmate-

VII.



rial zu ziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1504—14. 8/6. [18/5.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XI. Kombinationen, welche zu Äthylacetylentetracarbonsäureester (Pentansäure-2-methylsäure-3-dimethylsäureester) führen sollten.* 1. Natriummalonsäurediäthylester und Chloräthylmalonsäurediäthylester gaben der Hauptmenge nach *Acetylentetracarbonsäureäthylester* (**88**. 1172).

2. Natriummalonsäurediäthylester und Bromäthylmalonsäurediäthylester lieferten Dicarbintetracarbonsäureester (F. 56°) (in Übereinstimmung mit S. RUHEMANN's Beobachtung).

Hinsichtlich der Verlaufsfraktionen ist beim Bromester der Äthylmalonester das Hauptprodukt, beim Chlorester entstanden neben geringeren Mengen des letzteren *Malonester* und vermutlich *Äthoxyläthylmalonester*, so daſs sich für beide Vorgänge folgende Bilder geben.

I. $4CHNa(CO_2C_2H_5)_2 + 4C_2H_5.CCl(CO_2C_2H_5)_2 + 3C_2H_5OH =$
$4NaCl + CH_2(CO_2C_2H_5)_2$, Malonester, $+ \begin{matrix} CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ | \\ CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix}$, Acetylentetracarbonester, $+ C_2H_5.CH(CO_2C_2H_5)_2$, Äthylmalonester, $+ 3C_2H_5.C(OC_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$, Äthoxyäthylmalonester,

$2CHNa(CO_2C_2H_5)_2 + 2C_2H_5.CBr(CO_2H_2)_2 =$
$2NaBr + \begin{matrix} C(CO_2C_2H_5)_2 \\ \| \\ C(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix}$, Dicarbintetracarbonsäureester, $+ 2C_2H_5.CH(CO_2C_2H_5)_2$, Äthylmalonester.

Den Unterschied zwischen dem Verhalten des Chlor- und des Bromesters kann man aufheben, wenn man die Rk. statt in alkoholischer in Xylollsg. vor sich gehen läſst (Fehlen der beweglichen H-Atome), indem dann aus dem Chlorester der ungesättigte Dicarbintetracarbonester entsteht (s. 4).

3. Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Chlormalonsäurediäthylester liefern in alkoholischer Lsg. Acetylentetracarbonsäureester (F. 76°), Äthylbernsteinsäure (F. 98°) und im Vorlauf: Äthylmalonester, Chlormalonester u. scheinbar Malonester, so daſs bei groſsen Verkettungsschwierigkeiten der Prozeſs nicht sehr glatt verläuft:

4. Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Chlormalonsäurediäthylester führen in Xylollsg. zu Dicarbintetracarbonsäureester, so daſs das Natrium hier vom Äthylmalonsäureester zum Chlormalonester gewandert ist:

$$\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\!\!>C(CO_2C_2H_5)_2 = 2NaCl + (C_2H_5OCO)_2C{:}C(CO_2C_2H_5)_2,$$

während in alkoholischer Lsg. (s. 3) das Natrium, um mit dem Chlorester reagieren zu können, den Weg über den Äthylalkohol einschlagen muſs, wobei der gesättigte Acetylentetracarbonsäureester zu stande kommt.

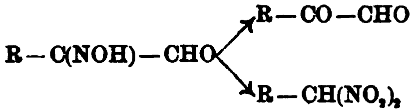
5. Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Brommalonsäurediäthylester geben in Alkohol in glatterer Rk. als sub 3 (s. o.) den Dicarbintetracarbonester neben regeneriertem Äthylmalonester.

6. Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Brommalonsäurediäthylester liefern in Xylol den Dicarbintetracarbonsäureester.

Es verhalten sich demnach Chlor- und Brommalonester in alkoholischer Lsg. verschieden, in Xylollsg. gleich, was zu besonderen Verss. über den Einfluſs der sogen. „Lösungs-"mittel auffordert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1514—21. 8/6. [28/5.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

Emil Fischer, *Konfiguration der Weinsäure.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1377 bis 1383. — C. 96. I. 953. 1161.) MEYER.

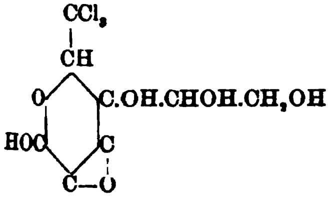
G. Ponzio, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf aliphatische Aldehyde.* Die Einwirkung von HNO_3 auf diese Aldehyde scheint analog der auf Ketone von der Formel CH_3CO-CH_2R so zu verlaufen, daſs zuerst Isonitrosoaldehyde entstehen, welche zu Ketonaldehyd und dem um C ärmeren Dinitrokohlenwasserstoff zerfallen:



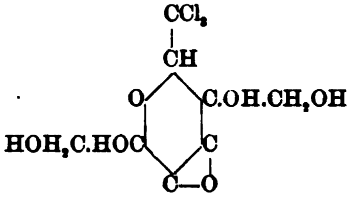
Vf. erhielt zwar nicht die Isonitrosoverb. und den Ketoaldehyd; doch immer neben der durch Oxydation des Aldehydes entstehenden Fetts. Hydroxylamin und Dinitrokohlenwasserstoff. Es wurde dies an Önanthaldehyd u. Isovaleraldehyd konstatiert. Bei Isobutylaldehyd wurde indessen keine Nitroverb. erhalten, da hier kein mit der Aldehydgruppe verbundenes CH_2 vorhanden ist. (J. pr. Chem. 53. 431—32. 9/5. [Februar.] Labor. d. Univ. Turin.) SCHMITZ-DUMONT.

Hanriot, *Über die Chloralosen.* In Fortsetzung der früheren Unterss. (vgl. 95. I. 478) wurden weitere Chloralosen dargestellt. — Galaktose bildet das *β-Galaktochloral*, $C_8H_{11}Cl_3O_6$, Blättchen (aus sd. W. und Methylalkohol), F. 202°, fast unl. in W. und Ä., zll. in h. Methylalkohol, reduziert nicht FEHLING'sche Lsg., giebt mit Orcinchlorhydrat eine rote Färbung. Tetraacetylprod., Krystalle, F. 125°, unl. in W. und Ä., ll. in A. und Chlf. — *Tribenzoylgalaktochloral*, $C_8H_8Cl_3O_6(C_7H_5O)_3$, lange Nadeln, F. 141°, l. in A. und Bzl., wl. in Ä. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht neben CO_2 eine S. $C_7H_7Cl_3O_6$, F. 307°, welche mit der aus Arabinochloral erhaltenen identisch ist. Vf. erteilt dem *β*-Galaktochloral die Formel I. — In den

I.



II.



Mutterlaugen der Darst. befindet sich noch eine kryst. Verb., wahrscheinlich *α*-Galaktochloral. — Bromal giebt analoge Verbb., doch die Bromalosen sind weniger beständig u. schwerer darstellbar. Mit Arabinose wurde das Arabinobromal, $C_7H_9Br_3O_5$, kleine Krystalle, F. 210°, wl. in sd. A., unl. in anderen Mitteln, beim Kochen der alkoh. Lsg. zers., erhalten.

Lävulochloral (II.) entsteht bei zweistündigem Erhitzen von Lävulose u. Chloral auf 80°, lange Nadeln, F. 228° (aus W.), zl. in W., sll. in sd. W. und A., wl. in Ä. Das Benzoylderivat ist amorph. (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1127—29. [18/5.*].) HESSE.

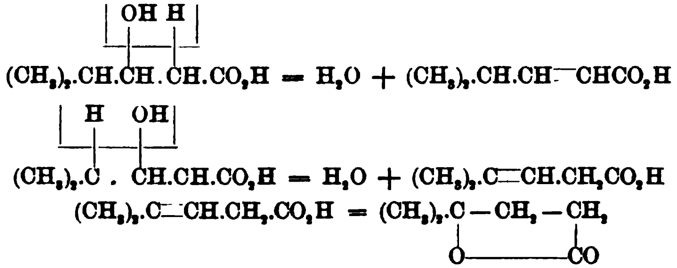
L. Braun, *Über die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Malon- und Cyanessigsäure.* 1. Isobutyraldehyd und Malonsäure. Zur Gewinnung von Isohexensäure kondensierte Vf. beide Komponenten, in Eg. gel. Die Kondensation verlief mit günstigster Ausbeute, wenn je 150 g des Aldehyds und der S. mit 68 g Eg. und 7 g Essigsäureanhydrid bei 760 mm Überdruck im Wasserbad auf 100° erhitzt wurden,

bis die Entw. von CO_2 beendet war. Aus den Reaktionsprodd. wurden erhalten: β-Oxyisocaprons., α-β-Isohexens., β-γ-Isohexens. und Isocaprolakton. Diese Körper entstehen in der Weise, dafs zunächst zwischen Aldehyd und Säure Aldolkondensation eintritt, die hierdurch gebildete Säure geht sofort unter CO_2-Abspaltung in β-Oxyisocapronsäure über:

$$(CH_3)_2.CH{-}CHO + CH_2{<}^{CO_2H}_{CO_2H} = (CH_3)_2.CH{-}\overset{OH}{C}H{-}CH{<}^{CO_2H}_{CO_2H} =$$

$$CO_2 + (CH_3)_2.CH.\overset{OH}{C}H{-}CH_2.CO_2H.$$

Diese nun geht bei Dest. in die beiden ungesättigten SS., bezw. das isomere Isocaprolakton über:



Wurde das Reaktionsprod. im Vakuum bis 100° u. der verbleibende Rückstand mit Wasserdämpfen destilliert, so ging nur eine ganz geringe Menge ungesättigter SS. über, während der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Anteil sich als β-Oxyisocaprons. erwies. Das Isocaprolakton war identisch mit dem von FITTIG, K. 207°, K_{20}. 95°. Die beiden ungesättigten Säuren wurden getrennt durch wiederholtes Behandeln mit verd. H_2SO_4 zur Überführung der β-γ-Isohexens. in Isocaprolakton und Abdestillieren des Laktons durch Wasserdämpfe aus der mit Na_2CO_3 gesättigten Fl. *α-β-Isohexensäure*, $C_6H_{10}O_2$, farblose Fl. von schweifsähnlichem Geruch, leichter als W., leicht mit Wasserdampf flüchtig, ll. in den gewöhnlichen organischen Solvenzien, mischbar mit geringen Mengen W., auf weiteren Wasserzusatz scheiden sich durch viel W. in Lsg. gehende Öltröpfchen aus, durch feste CO_2 abgekühlt, erstarrt die S. krystallin, zerfliefst bei Zimmertemperatur. $(C_6H_9O_2)_2Ca$, weifse, seidenglänzende, zu gitterförmigen Gebilden vereinigte Nadeln. $C_6H_9O_2Ag$, aus h. Wasser in luftbeständigen Nädelchen abgeschieden. In CS_2 unter Eiskühlung bromiert, liefert die Säure *α-β-Dibromisocapronsäure*, $(CH_3)_2.CH.CHBr.CHBr.CO_2H$, farblose Krystalle, F. 127°. α-β-Isohexens., in alk. Lsg. mit $KMnO_4$ oxydiert, führte der α-β-Konstitution entsprechend zu einer nicht in Lakton verwandelbaren Dioxysäure, $C_6H_{12}O_4$, kleine, farblose, zu Rosetten vereinigte Nädelchen, F. 108°. Ebenfalls die α-β-Konstitution beweisend, lieferte das aus α-β-Isohexens. dargestellte Hydrobromid, die *β-Bromisocapronsäure* mit Na_2CO_3 behandelt kein Lakton. Dieses Hydrobromid stellt ein auch beim Abkühlen nicht erstarrendes Öl dar.

II. Cyanessigsäure und Isobutyraldehyd, zu äquimolekularen Mengen im geschlossenen Rohr 8 Stdn. auf 100° erhitzt, kondensierten sich zu einer *Nitrilsäure*, $C_7H_9O_2N$, zentimeterlange Nadeln und Blättchen, F. 87—88°, ll. in den gewöhnlichen Solvenzien, mit Ausnahme von PAe., sehr hygroskopisch, addiert kein Br, in KOH-Lsg. l. sich die Verb. unter teilweisem, beim Erhitzen vollständigem Zerfall zu Isobutyraldehyd, NH_3, CO_2, Malons. und einer geringen Menge einer S. $C_6H_{10}O_2$. $(C_7H_8O_2N)_2Ca$, farblose Nadeln, ll. in W. $C_7H_8O_2NAg$, weifse, zu Rosetten vereinigte

Nadeln, ll. in W., feucht verfärbt es sich sofort an der Luft. Die Nitrils., über F. erhitzt, liefert das *Nitril*, C_6H_9N, leicht bewegliche, nach Blaus. riechende Fl., K. 166°, K_{20}. 65°, giebt ein krystallisierendes Dibromid, $C_6H_9Br_2N$, F. etwa 30°. Mit KOH verseift, ging das Nitril zum Teil in die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige *β*-Oxys. $C_6H_{12}O_3$, zum Teil in *β*-*γ*-Isohexens., mit rauchender HCl verseift, in Isocaprolakton über. Es liegt somit das *Nitril* der Brenzterebinsäure vor, $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2CN$. Für die Nitrilsäure folgt hieraus die Formel $(CH_3)_2.C{=}CH.CH(CN)CO_2H$; dagegen würde die Nichtaddition von Br sich durch die Formel $(CH_3)_2.CH.CH{-}C(CN)CO_2H$ erklären lassen. (Monatshefte f. Chemie **17**. 207—24. 30/5. [19/3.] Lab. von LIEBEN. Univ. Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

Maurice Delacre, *Über die Hydratation des Pinakolins.* Für das Pinakolin wird allgemein jetzt die Formel $(CH_3)_3.C.CO.CH_3$ angenommen. Nach Ansicht des Verfassers ist die von FRIEDEL und SILVA demselben zugeschriebene Formel $(CH_3)_2.C\underset{O}{\diagdown\diagup}C(CH_3)_2$ ebenso berechtigt. Eine direkte Hydrierung des Pinakolins ist nicht möglich, da umgekehrt das Pinakon sich sehr leicht dehydratisiert. Vf. hält die indirekte Hydratation für ebenso beweisend. Die Umwandlung des Pinakolins in eine symmetrische Verb. würde für die vorliegende Frage entscheidend sein. Vf. stellte nun aus dem Pinakon in theoretischer Ausbeute nach dem Verf. von BAEYER mittels HBr das Bromid $(CH_3)_2.CBr.CBr(CH_3)_2$ dar. HBr hat auch eine große Einw. auf Pinakolin, es entstehen aber nur höchstens 20% der theoretischen Ausbeute eines mit dem vorstehenden Bromid identischen Prod. Beide Verbb. geben mit alkoh. KOH nach COUTURIER einen Äthylenkohlenwasserstoff, K. 70—75°, und bei der Reduktion mit Zn und Eg. identische Ausbeute an Tetramethyläthylen. Das Pinakolinbromid giebt bei der Behandlung mit alkoh. KOH im Rohr nach FAWORSKY nicht die geringste Spur eines Acetylenkohlenwasserstoffs, u. bei Einw. von Hydroxylamin unter den von COUTURIER angegebenen Bedingungen wurde nur ein öliges Produkt, aus welchem ein Oxim nicht isoliert werden konnte, erhalten. Das Pinakon- und Pinakolinbromid sind also beide symmetrisch, diese Thatsache ist für die Konstitution des Pinakolins von großer Wichtigkeit.

Auch die anderen Produkte der Einwirkung von HBr sind wahrscheinlich symmetrischer Natur. Es wurde kein Dipropenyl und nur geringe Mengen Pinakolin oder eines Isomeren, außerdem harzige, bis jetzt nicht untersuchte Produkte aufgefunden, welche wahrscheinlich Polymerisationsprodukte des KW-stoffes sind. — Mit Pinakon und HCl wurden ähnliche Ausbeuten erhalten, wie bei der Einw. von HBr auf Pinakolin. Das Pinakolin dagegen l. sich in der HCl einfach unter starker Braunfärbung auf, ohne einen Nd. zu bilden. Vf. hofft, bei Fortsetzung dieser Unters. durch Verwendung von HJ bessere Resultate zu erhalten. Jedenfalls ist aber die Hydratation des Pinakolins eine erwiesene Thatsache. Wenn man für Pinakolin die Ketonformel beibehalten will, so muß man annehmen, daß $(CH_3)_2.C\underset{O}{\diagdown\diagup}C(CH_3)_2$ sich bei Einw. der Schwefels. (Darst. von Pinakolin) in $(CH_3)_3.C.COCH_3$ umwandele, und daß das Keton sich unter dem Einfluß des HBr in eine symmetrische Verb. zurückverwandele. Eine derartige Interpretation ist nicht wahrscheinlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1202—5. [26/5*.] Gand. Univ.-Lab.) HESSE.

E. Winterstein, *Über das Oxim des salzsauren Glucosamins.* 15 g HCl-Hydroxylamin werden mit einer Lsg. von 4,6 g Natrium in 80 ccm absol. A. versetzt, filtriert u. das Filtrat mit 20 g HCl-Glucosamin über Nacht stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt, bei 40—50° bis zur Krystallisation eingeengt, liefert die gewünschte Verb. F. 166°, sll. in k. W. u. sd. A. Die wss. Lsg. liefert mit $AgNO_3$ Chlorsilber, mit ammoniakal. Silberoxydlsg. Spiegelbildung, l. frischgefälltes Kupferoxydhydrat und

bildet beim Erhitzen mit konz. NaOH Cyannatrium. Das aus W. krystallisierte Präparat entspricht der Formel $C_6H_{15}O_5N_2Cl$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1392—93. 8/6. [16/5.] Agrikulturchem. Lab. von Prof. E. Schulze.) Frosch.

E. Prior, *Über ein drittes Diastase-Achroodextrin und die Isomaltose.* Vf. hat die Unters. des Reaktionsprod., das man nach Lintner und Düll (**94**. II. 864) durch unvollständige Verzuckerung von Kartoffelstärke mit Grünmalz erhält, aufgenommen. Aus dem Reaktionsgemisch, das noch Erythrodextrinrk. zeigte, entfernte Vf. durch Gärung mit Hefe Saaz die vorhandenen leicht vergärbaren Zucker, sowie den gröfsten Teil der Maltose. Im Gärungsrückstand mufste alsdann der von Bau als β-Isomaltose bezeichnete Anteil vorhanden sein. Durch Behandeln desselben mit A. von verschiedener Stärke und nach nochmaliger Vergärung wurde das dritte Dextrin erhalten. Dasselbe hat ein annäherndes Drehungsvermögen von 173 und ein Reduktionsvermögen von 53,7 (Maltose = 100). Weitere Mitteilungen folgen noch. Dieses Dextrin ist zum Unterschiede von Achroodextrin I u. II durch die Hefen Frohberg u. Saaz zwar schwierig und nicht vollständig, durch erstere mehr als von Saaz unter den gewöhnlichen Bedingungen bei 25° C. vergärbar, wird aber von beiden Hefen im früher beschriebenen Vakuumgärapparat des Vf's. (**95**. II. 579. 580 u. 1099) völlig zers. Wird dieses Dextrin mit ca. 20 % chem. reiner Maltose gemischt, so erhält man mit essigs. Phenylhydrazin das für das sog. Isomaltosazon bislang als charakteristisch angesehene Osazon in der bekannten Krystallform u. F. 150—152° C., aber keine Spur Maltosazon. Ebenso verhält sich auch das in 80 %igem A. unl. Dextringemisch aus dem Gärrückstand in Mischung mit Maltose. Vf. hält daher die Isomaltose der Hauptsache nach für ein Gemenge von Achroodextrin III und Maltose. Ob das Achroodextrin III mit dem von Linter und Düll theoretisch noch möglichen dritten bislang nicht dargestellten Achroodextrin $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 + H_2O$ identisch ist, sollen weitere Unterss., die Vf. anstellt, ergeben. Ebenso ist Vf. noch mit der Reinigung und Unters. eines niederer drehenden und höher reduzierenden Achroodextrins unter den Stärkeumwandlungsprodd. der Diastase beschäftigt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II] 271—73. Vers.-Stat. für Bierbr. Nürnberg.) Proskauer.

Delépine, *Über die Methylamine.* Von den nach der angegebenen Methode (**96**. I. 471 u. **96**. II. 24) rein dargestellten Methylaminen wurden einige Derivate dargestellt. — Chlorhydrat des Monomethylamins hat ungenauen F., ca. 210°, dasjenige des Dimethylamins F. 171°; Trimethylaminchlorhydrat hat F. 271—275°, bei 280° zers. — Die ll. Chlorhydrate sind zur Charakterisierung der Methylamine schlecht geeignet. — *Pikrate* sind charakteristisch für die drei Verbb. Monomethylamin- u. Dimethylaminpikrat können direkt aus den Methylenverbb. (vgl. **96**. I. 471) gewonnen werden. Ersteres kryst. in orthorhombischen Prismen, F. 207°, l. in 75 Tln. Wasser 11° C.), letzteres in flachen, rhombischen Krystallen, F. 155—156°, l. in 55 Tln. W. — Trimethylaminpikrat, kleine Nadeln, F. 216°, lösl. in 77 Tln. W. — Trimethylamin bildet mit Jod ein Additionsprod., $(CH_3)_3NJ_2$, gelbes Pulver, F. 66°, l. sich beim Erhitzen mit A. oder W., beim Eindampfen der Lsgg. erhält man grofse Krystalle von Trimethylaminjodhydrat, F. 260°. — Bei Zusatz von Jod zu einer Lsg. der Salze der Methylamine entsteht nur mit Trimethylamin ein charakteristischer grüner Nd. von der Zus. $(CH_3)_3.NJHJ_4$, F. 65°. — Mit Nessler'schem Reagens geben Dimethyl- u. Trimethylamin einen weifsen Nd., welcher bei Zusatz von W. wieder verschwindet. Monomethylamin giebt einen weder in W., noch im Überschufs des Reagenzes lösl. gelben Niederschlag, welcher von warmer H_2SO_4 gelöst und beim Verdünnen der Lsg. wieder gefällt wird. Vf. erteilt dieser Verb. die Formel: $N_2\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\(HgJ)_2\\Hg^1/_2\end{matrix}\right. + H_2O$. Methylamin nähert sich in seinem Verhalten also dem NH_3, aber die Farbe des

Niederschlages gestattet eine Unterscheidung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1272–74. [1/6.*].) Hesse.

K. A. Hofmann, *Über das Nitroprussidnatrium. IV. Abhandlung.* Die Resultate der vorigen Arbeiten (96. I. 89. 359. 801) hatten den Gedanken nahe gelegt, daſs das Nitroprussidnatrium ein freies Wasserstoffatom: $FeCy_5NOHNa_2 + 2H_2O$ enthalten könnte. Durch die Elementaranalyse lieſs sich diese Frage nicht mit Sicherheit entscheiden. Es hat sich aber auf anderem Wege herausgestellt, daſs die alte Gerhardt'sche Formel die richtige ist. Am Schlusse seiner letzten Mitteilung hatte Vf. auf die Analogie zwischen Ferrocyannatrium, Sulfitprussidnatrium und quaternärem Nitroprussidsalz aufmerksam gemacht, welche in den Formeln:

$$FeCy_5Na_3.NaCy;\quad FeCy_5Na_3.Na_2SO_3;\quad FeCy_5Na_3.NaNO_2$$

ihren Ausdruck findet. Nach dieser Auffassung wären diese Substanzen Doppelverbb. des bisher unbekannten „Ferrocyanidtricyannatriums" mit NaCy, Na_2SO_3, $NaNO_2$. Es ist dem Vf. nunmehr gelungen, diese Muttersubstanz der ganzen Reihe, das „Prussidnatrium", darzustellen und daraus die 3 Doppelverbb. zu erhalten.

Prussidnatrium. Zur Darst. übergieſst man 10 Tle. Nitroprussidnatrium mit 20 Tln. W. unter Kühlung. Bei $-3°$ fügt man allmählich 10 Tle. Phenylhydrazin hinzu; es entweicht Stickstoff. Nach 2stündigem Stehen in der Kälte übergieſst man mit dem dreifachen Volum verd. A. Es löst sich ein rother organischer Farbstoff, während eine rotgelbe, harzige M. zurückbleibt, welche in 100 Tln. eiskalten W. gel. wird; man setzt 20 ccm einer 10%ig. Natronlauge zu u. fällt mit 100 ccm verd. A. Das Filtrat wird ebenfalls mit A. versetzt und in der Kälte stehen gelassen. Das ausgefällte hellrötliche Prod. wurde mehrmals schön kryst. erhalten, häufig aber auch amorph. Sicherer, wenn auch umständlicher u. mit geringerer Ausbeute erhält man das Prussidnatrium aus dem quaternären Nitroprussidnatrium und Phenylhydrazin. Das Salz stellt rötlichgelb gefärbte, kugelige Aggregate dar, die aus feinen, doppeltbrechenden Nadeln zusammengesetzt sind. Die wss. Lsg. ist rotgelb, wird auf Zusatz von verd. Minerals. hellgrün. Schwefelammonium färbt nicht. Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge tritt prachtvolle rote Färbung ein; Natronlauge allein zers. beim Kochen in Eisenhydroxyd und Ferrocyannatrium ohne NH_3-Entwickelung. Ferrosulfat fällt einen bläulichweiſsen, Ferrichlorid einen dunkelblauen Nd., mit Natriumnitrit und Essigs. entsteht eine schön violette Lsg. Die Analysen ergaben $FeCy_5Na_3 + 5H_2O(6H_2O)$. Vf. glaubt, daſs eines der Wassermoleküle eine andere Rolle spielt, als die übrigen; eine Entscheidung hierüber hofft er auf anderem Wege noch zu erbringen. Daſs dem Salz Ferro- und nicht Ferricyanid zu Grunde liegt, geht aus seiner Fähigkeit hervor, in neutraler Lösung Jod zu binden.

Die Überführung des Prussidnatriums in Nitroprussidnatrium gelingt sehr leicht, wenn man durch die wss. Lsg. reines Stickoxydgas leitet. Wahrscheinlich entsteht hier zunächst als Zwischenprod. Nitrosoprussidnatrium $NOFeCy_5Na_3$. Weiteres Stickoxyd wirkt dann oxydierend und erzeugt $FeCy_5Na_2NO$.

Die Einw. von Natriumnitrit auf Prussidnatrium in wss. Lsg. führt direkt ohne Temperaturerhöhung und Gasentwickelung zum quaternären Nitroprussidnatrium $FeCy_5Na_3.NONa_2$. Da nun das sekundäre Nitroprussidnatrium mit Natronlauge das quaternäre Salz liefert, ohne daſs Oxydation oder Reduktion eintritt, so kann für ersteres nur die Formel $FeCy_5NONa_2$ in Betracht kommen:

$$FeCy_5NONa_2 + 2NaOH = FeCy_5NO_2Na_4 + H_2O.$$

Hiernach erscheinen die früher beschriebenen Verbb. des Nitroprussidwasserstoffes mit Alkoholen als Doppelverbb. des Prussidwasserstoffes mit Alkylnitrit, $FeCy_5NO_2R$.

Wie Natriumnitrit so addiert sich auch Natriumarsenit an das Prussidnatrium. Zur Darst. giebt man zu einer wss. Lsg. von Nitroprussidnatrium so viel Natronlauge, als zur Bildung des quaternären Salzes erforderlich ist und versetzt mit einer Lsg. von Natriumarsenit. Aus der im Vakuum über Schwefels. eingedunsteten Lsg. kryst. rötlichgelbe Krystallkörner. Die wss. Lsg. giebt mit Schwefelammonium keine Färbung, mit Ferrosulfat einen weifsen Nd., der auf Zusatz von verd. HCl. hellblau wird. Mit Ferrichlorid entsteht eine violette Lsg., die mit HCl blau wird. Mit Natronlauge entwickelt sich kein NH_3. Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge entsteht eine intensiv blaustichig rote Lsg. Formel der Verb.: $FeCy_5AsO_3Na_4 + 10H_2O$. Die analoge Kaliumverb. konnte in ähnlicher Weise erhalten werden. Die Einw. von Jod auf die arsenige S. dieser Verbb. geht nur langsam vor sich; ein scharfer Endpunkt läfst sich bei der Titration nicht erkennen. Dieses Verhalten ist analog dem des Sulfitprussidnatriums, in welchem ebenfalls die Reaktionsfähigkeit der schwefligen S. herabgemindert ist. Durch Einw. von Natriumsulfit auf Arsenitprussidnatrium bildet sich Sulfitprussidnatrium.

Digeriert man Prussidnatrium mit starkem wss. NH_3 in der Kälte, so bildet sich ohne Gasentwicklung dasselbe Amidoprussidnatrium, welches Vf. früher aus Nitroprussidnatrium mit NH_3 oder Natriumamalgam erhalten hatte. Demzufolge enthält dieser Körper gar keine Amidogruppe, sondern ein Ammoniakmolekül $FeCy_5Na_3Am + xH_2O$. Wandte man Trimethylamin oder Pyridin statt des Ammoniaks an, so trat keine Einw. ein; es liegt das, wie Vf. glaubt, an räumlichen Verhältnissen. Die Ammoniakverb. $FeCy_5Na_3.NH_3 + 6H_2O$ reiht sich also in einfacher Weise an die anderen Doppelverb. des Prussidnatriums an. Dementsprechend kann das Ammoniakmolekül durch Natriumnitrit verdrängt werden, wobei das quaternäre Nitroprussidnatrium entsteht. Hiernach ist auch die Bildung von Ammoniakprussidnatrium aus Nitroprussidnatrium und NH_3 leicht zu deuten. Zunächst entsteht das quaternäre Doppelsalz $FeCy_5Na_2NH_4.NH_4NO_2$, das Analogon des Nitritprussidnatriums. Durch Zers. des Ammoniumnitrits entsteht dann $FeCy_5Na_2NH_4.NH_3$, woraus dann durch eine Art doppelter Umsetzung in der Lsg. das schwer lösl. $FeCy_5Na_3NH_3$ gebildet wird, während ein Ammoniumsalz in Lsg. bleibt.

Alle die Verbb., welche die Gruppe $FeCy_5$ enthalten, liefern beim Kochen mit Hydroxylamin u. Natronlauge einen roten Farbstoff. Derselbe wird aus Ammoniakprussidnatrium, Hydroxylamin und Natronlauge durch Fällung mit A. als rotes Pulver erhalten, welches sich an der Luft wieder in die Ammoniakverb. verwandelt, also wohl als ein Reduktionsprod. derselben anzusehen ist.

Vf. beschäftigt sich im nächsten Kapitel mit der Natur des bekannten blauvioletten Farbstoffes, welcher durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Nitroprussidnatrium entsteht. Playfair hat den Farbstoff wahrscheinlich in unreinem oder oder zers. Zustande in Händen gehabt. Auch des Vf's. Versuche, denselben zu isolieren, blieben erfolglos, weil er sich schon in der Kälte zers. Die violette Lsg. wird braun, und beim Erwärmen tritt vollständige Reduktion der Stickoxydgruppe durch das Schwefelalkali ein, und es bildet sich Ammoniakprussidnatrium, welches als solches isoliert werden konnte. Hiermit steht im Einklang, wovon Vf. sich in besonderen Versuchen überzeugte, dafs Stickoxyd mit Schwefelalkali lebhaft reagiert. Leichter als bei der Einw. von Schwefelalkali läfst sich das Endprod. der Rk., das Ammoniakprussidnatrium, bei der Einw. von Merkaptan auf quaternäres Nitroprussidnatrium (Nitritprussidnatrium) erhalten. Die violette Färbung, welche andererseits Ammoniakprussidnatrium mit Natriumnitrit oder Chlorkalk und Essigs. giebt, ist wahrscheinlich identisch mit dem aus Nitroprussidnatrium und Schwefelalkali entstehenden Farbstoff.

Schliefslich hat Vf. das Verhalten des Nitroprussidnatriums gegen Cyankalium studiert und die Angabe von Weith bestätigt gefunden, dafs dabei Ferrocyankalium

entsteht. Daneben tritt aber eine sehr schöne, blaustichigrote Färbung auf; der zu Grunde liegende Farbstoff konnte jedoch nicht isoliert werden. (Z. Anorg. Ch. **12**. 146—68. 9/5. [24/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Meyer.

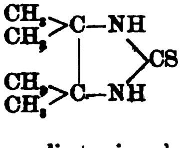
Giacomo Ponzio, *Über die Darstellung der aliphatischen Senföle und ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff* (vgl. **95**. I. 24). Nach Hofmann entstehen die fetten Senföle durch Behandlung der Alkyldithiocarbamate mit Quecksilberchlorid und darauffolgende Dest. mit Dampf. Diese Rkk. verlaufen nach den Gleichungen:

$$\text{I. } 2NHR.CS_2.NH_3R + HgCl_2 = (NHR.CS_2)_2Hg + 2RNH_3Cl.$$
$$\text{II. } (NHR.CS_2)_2Hg = 2RN:CS + HgS + H_2S.$$

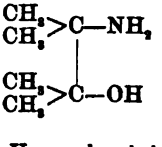
Schon Hofmann hat beobachtet, daſs die Ausbeute an Senföl eine schlechte ist bei Verwendung der sich aus obigen Gleichungen ergebenden Menge von Sublimat, daſs dagegen die Ausbeute der Theorie entspricht bei Verwendung der doppelten Menge des Sublimats. Vf. macht dieselbe Beobachtung, findet aber auch, daſs sich in allen untersuchten Fällen bei Verwendung der einfachen Menge Sublimat neben dem Senföl der entsprechende Thioharnstoff bildet. Die Annahme, daſs das zweite Molekül Sublimat lediglich dazu dient, den auftretenden H_2S zu binden, wird dadurch bestätigt, daſs in der That fette Senföle in kochendem W. durch H_2S in die entsprechenden Thioharnstoffe verwandelt werden. Neu dargestellt werden bei dieser Arbeit *Heptylsenföl*, K. 238°, u. *Diheptylthioharnstoff*, F. 58—59°. (Gaz. chim. ital. **26**. I. 323—27. 16/5. [8/1.] Turin. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) Fromm.

J. Heilpern, *Über das sogenannte Carbothiacetonin*. Zur Beseitigung der Unsicherheit über Zus. und Konstitution dieser Verb. untersuchte Vf. die Einwirkungsprodd. von CS_2 auf Aceton bei Ggw. von NH_3 und kam zu dem Resultat, daſs bisher unter obigem Namen unreine Substanzen beschrieben wurden. Es entsteht bei der Rk. als Hauptprod. *Pinakolylsulfoharnstoff*, $C_7H_{14}N_2S$, schwach gelblichweiſse, glänzende Krystallkörner, geruchlos, von intensiv bitterem Geschmack, F. 240—243°, bei etwa 210° tritt schwache Gelbfärbung auf, ll. in h. A. und Ä., h. Essigäther, h. Aceton, h. Chlf., HCl, Essigs., swl. in W., giebt weder mit SS., noch Metallsalzen Verbb.; mit Jodäthyl tritt erst bei 130° Reaktion ein, ohne Bildung krystallisierender Körper. Das Prod. durch Schütteln mit AgCl in die Chlorverb. überführt, lieferte diese als schwach gelben, firnisartig eintrocknenden Sirup, dessen Pt-Doppelsalz, $(C_7H_{13}(C_2H_5)N_2S.HCl)_2PtCl_4$, in kleinen, orangeroten Tafeln, F. 161—163°, erhalten wurde. Das Au-Salz krystallisiert sehr gut, zers. sich jedoch beim Umkrystallisieren. Na-Amalgam greift diesen Sulfoharnstoff nicht an, durch Behandeln mit Cu, Sn u. HCl, HJ oder Br wird S abgespalten; die entschwefelten Prodd. waren harzig. Zur Darst. des Pinakolylsulfoharnstoffes wurden je 45 ccm Aceton und CS_2 mit 110 ccm Ammoniak überschichtet, in verschlossenem Gefäſs an einem kühlen Ort stehen gelassen, die binnen 3 Wochen beendete Krystallabscheidung durch Wasserdampf von öliger Beimischung befreit aus h. A. umkrystallisiert.

I.



II.



Mit $KMnO_4$ oxydiert, ging der Körper in den von Urech beschriebenen *Acetonylharnstoff* über, wonach für den Pinakolylsulfoharnstoff die Konstitutionsformel I. anzunehmen wäre, u. es dürfte seine Bildung in der Weise vor sich gehen, daſs durch

gebildetes carbaminsaures Ammon das Aceton zu einer pinakonartigen Verb. (II.) reduziert, bezw. kondensiert und diese durch gleichzeitig gebildetes Rhodanammon in den Sulfoharnstoff verwandelt wird.

Die von der direkt gebildeten Krystallisation abgegossene übelriechende Fl. enthielt zahlreiche Verbb., besonders große Mengen von Rhodanammon und Schwefelammon. (Monatshefte f. Chemie **17**. 229—44. 30/5. [16/4.] I. Chem. Lab. Univ. Wien.)

Schmitz-Dumont.

Hugo Schiff, *Untersuchungen über Biuretverbindungen. I. Benzalbiuret und verwandte Verbindungen.* Die im Laboratorium des Vfs. vor einigen Jahren dargestellten Verbb. *Benzalbiuret* (I.) und *Trigensäure* (II.) sollten nach den bisher aufgestellten Formeln analoge Konstitution haben:

$$\text{I.}\quad NH{<}\substack{CO.NH\\CO.NH}{>}CH.C_6H_5 \qquad\qquad \text{II.}\quad NH{<}\substack{CO.NH\\CO.NH}{>}CH.CH_3.$$

Da es aber Rob. Schiff nicht gelang, Trigensäure analog Benzalbiuret aus Acetaldehyd u. Biuret darzustellen, ferner auch die Addition von Wasserstoff zu Methyldioxytriazin nicht zu Trigensäure führte (A. Ostrogovich), so ist trotz der Arbeit von J. Herzig (1881) die Konstitution der Trigensäure noch nicht endgiltig festgestellt. Umgekehrt führt auch der Versuch, Benzalbiuret analog der Trigensäure aus Cyansäure, bezw. Cyanursäure und Benzaldehyd zu gewinnen, nicht zu dem gewünschten Körper, indem die Reaktionsmasse größtenteils aus zurückgebildeter *Cyanursäure* besteht.

Benzaldehyd giebt mit Biurethydrat nur eine geringe Menge von Benzalbiuret. Erhitzt man dagegen direkt Harnstoff u. Benzaldehyd (gleiche Gewichtsmengen), so entsteht zunächst *Benzaldiharnstoff*, $C_7H_6(NH.CO.NH_2)_2$, u. aus diesem unter NH_3-Verlust *Benzalbiuret* (F. 272—273°, in Übereinstimmung mit Biginelli). Als Nebenprodd. zeigten sich hierbei Cyanursäure, Benzaldehyd, W., NH_3 und Ammoniumcarbonat.

Mittels alkoh. Kali und Jodalkalien läßt sich Benzalbiuret alkylieren, u. stellte Vf. dar: 1. *Methylbenzalbiuret* (III.), $C_{10}H_8(CH_3)N_3O_2$ (F. 238°, farblose, prismatische Nadeln; ll. in h. W., A.). — 2. *Äthylbenzalbiuret* (F. 250°; aus h. W.).

Methylharnstoff und Benzaldehyd (alkoh. Lsg.) geben bei Zusatz von konz. Salzsäure (einige Tropfen) *Benzalbismethylharnstoff*, $(CH_3.NH.CO.NH)_2C_7H_6$ (F. 187 bis 188°, Nadelbüschel aus verd. A.), welcher beim allmählichen Erhitzen (250°), entsprechend der Bildung von Benzalbiuret, neben Methylamin, NH_3, Ammoniumcarbonat, Benzaldehyd u. W. eine geringe Menge von *Methylbenzalbiuret* (s. o.) liefert:

$$C_7H_6{<}\substack{NH.CO.NH.CH_3\\NH.CO.NH.CH_3} = NH_2.CH_3 + C_7H_6{<}\substack{NH.CO\\NH.CO}{>}N.CH_3. \quad \text{III.}$$

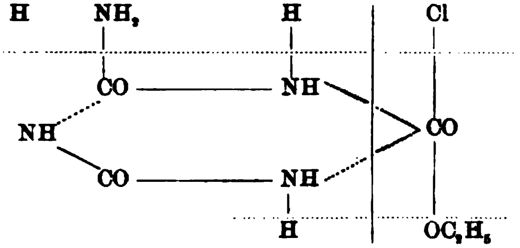
Erhitzen (gegen 220°) von Methylharnstoff mit Benzaldehyd führt nicht zu Methylbenzalbiuret, sondern zu *Dimethylcyanursäure* (F. 220,5° korr.; platte Nadeln aus sd. W.; glänzende Blätter aus sd. A.; in der Fl. schwach blaue Fluoreszenz):

$$\begin{array}{lcccc} CH_3.NH-CO.NH_2 & & CH_3.N-CO & & NH_3 \\ H_2N-CO \quad NH_2 & = & CO \quad NH & + & NH_3 \\ CH_3.NH \quad CO.NH.CH_3 & & CH_3.N-CO & & NH_2.CH_3. \end{array}$$

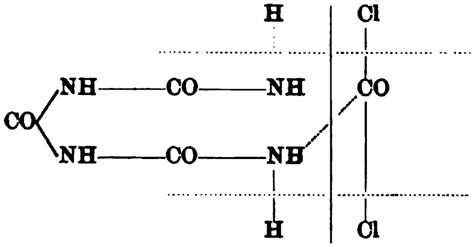
Harnstoff und Chlorkohlensäureäther sollten nach Wilm und Wischin Allophansäureäther geben:

$$NH_2.CO.NH_2 + Cl.CO_2C_2H_5 = HCl + NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5,$$

der dann mit wss. Ammoniak bei 100° glatt in Biuret übergehen müfste; es bildet sich aber Cyanursäure, NH_4Cl, und eine Spur Biuret nach dem Schema:



Harnstoff und Carbonylchlorid liefern bei 200—230° zunächst *Carbonyldiharnstoff*, $CO(NH.CO.NH_2)_2$ (F. 231—232°, glimmerglänzende Schüppchen aus sd. W.) und bei weiterer Einw. nach E. Schmidt (1872) *Cyanursäure:*



Entgegen den bisherigen Angaben über die Löslichkeit der Cyanursäure stellte Vf. fest, dafs die wasserfreie S. bei mittlerer Temperatur in ca. 800 Teilen W. l. ist. (Liebig's Ann. **291**. 367—77. 28/4.) Wachter.

A. Ostrogovich, *II. Acetyl- und Benzoylbiuret.* Bei Fortsetzung der Unters. über Einw. von Harnstoff auf Acetylurethan (**96**. I. 301) erhielt Vf. *Acetylbiuret:*

$$CO<^{NH.C_2H_3O}_{OC_2H_5} + NH_2.CO.NH_2 = C_2H_5OH + CO<^{NH.C_2H_3O}_{NH.CO.NH_2}.$$

(F. 193—193,5°, perlmutterglänzende, abgeplattete Nadeln aus sd. W.; ll. in W.; l. in A.; swl. in Ä.). Die gleiche *Verbindung*, $C_4H_7N_3O_3$, entstand beim Erhitzen (100°; Rohr) von Biuret mit Acetylchlorid. Nicht konnte sie aus Acetylallophansäureäther mittels Ammoniak erhalten werden, indem hierbei bei 50° Allophansäureäther (F. 191 bis 192°, weifse Nadeln) und Acetamid, bei 100° Biuret u. Acetamid resultieren.

Biuret und Benzoylchlorid liefern bei 130—135° (Rohr) neben Biuret, Benzamid und Cyanursäure das *Benzoylbiuret*, $NH_2.CO—NH—CO.NH.C_7H_5O$ (F. 228—230° unter Zers.; farblose Flocken aus mikr. Nadeln aus sd. W.; swl.). Die Cyanursäure ist wahrscheinlich nach folgender Rk. entstanden:

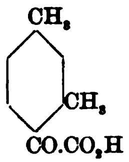
$$3C_2H_5N_3O_2 + 3C_7H_5OCl = 3HCl + 3C_7H_5O.NH_2 + 2C_3H_3N_3O_3.$$

Durch Ammoniak (konz. wss. Lsg.) wird Benzoylallophansäureäther bei 50° in Allophansäureäther u. Benzamid, bei 100° in Biuret u. Benzamid zersetzt. (Liebig's Ann. **291**. 377—80. 28/4.) Wachter.

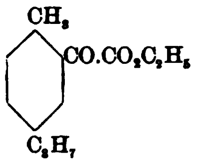
L. Bouveault, *Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid* (vergl. Seite 27). Bei Einwirkung von

Äthyloxalylchlorid auf Bzl. unter den früher (l. c.) angegebenen Bedingungen entsteht *Phenylglyoxylsäureäthylester*, K_{10}. 141°. — Toluol giebt *p-Kresylglyoxylsäureäthylester*, welcher leicht in die entsprechende S. zu verwandeln ist. Die *p-Kresylglyoxylsäure* ist entgegen den Angaben von Roser eine sehr beständige Substanz, schöne Krystalle, F. 97°, K_{10}. 164°, wl. in W. — Mit m-Xylol wird *m-Xylylglyoxylsäureäthylester*, F. 56°, K_{10}. 165°, erhalten. Die *m-Xylylglyoxylsäure* (I.) hat F. 60°, K_{10}. 170°. — Aus p-Isopropyltoluol (Cymol) wird mit einer weniger guten Ausbeute *Cymylglyoxylsäureäthylester* (II. oder III.), farblose Fl., gewonnen. Bei sorgfältiger Rektifikation des nach der Rk. zurückerhaltenen Cymols wurde *Äthylcymol*, farblose Fl., K_{10}. 97°, K. 205°, Geruch nach Cymol, isoliert. Vf. vermutet, daſs die bei der Rk. sich bildende HCl den Chloroxalsäureäthylester teilweise verseift habe, und daſs das entstehende Chloräthyl im status nascens auf Cymol reagiert habe. Die aus dem Ester durch Verseifen gewonnene *Cymylglyoxylsäure* ist eine zähe Fl., welche sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in Aldehyd, Cymylcarbonsäure und ein hellgelbes Öl, K_{10}. 220°, welches die Zus. des Cymophenons, $C_{10}H_{13}—CO—C_{10}H_{13}$, besitzt, zers.

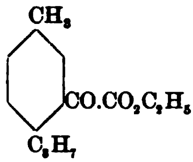
I.



II.



III.



Anisol reagiert mit Äthyloxalylchlorid unter Bildung von *Anisoylcarbonsäure*, *äthylester*, hellgelbes Öl, K_{10}. 183°, unangenehmer, an Anis erinnernder Geruch. Die schon durch Oxydation von Anethol dargestellte *Anisoylcarbonsäure* bildet farblose Nadeln, F. 93°, swl. in W., giebt beim Destillieren wenig Anisaldehyd u. viel Anissäure. — Veratrol läſst sich in Veratroylcarbonsäureester verwandeln; diese Verb. wurde nicht isoliert, sondern gleich in *Veratrolcarbonsäure*, $C_6H_3(OCH_3)_2.CO.CO_2H$, farblose Krystalle, F. 135—136°, zl. in W., umgewandelt. Diese Säure wurde schon durch Oxydation von Methylisoeugenol erhalten. Bei der Dest. im Vakuum verwandelt sich diese S. in Veratrums., es entsteht nur eine sehr kleine Menge Methylvanillin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1207—9. [26/5.*].) Hesse.

E. Bamberger, *Über die Zusammensetzung der Isodiazohydroxyde.* Vf. bringt zu einer früheren Abhandlung (**96**. I. 850) die experimentellen Belege. *p-Nitroisodiazobenzol*, $C_6H_4(NO_2).N_2.OH$, zers. sich innerhalb der ersten 3—4 Stunden auſserordentlich langsam. $C_6H_4(NO_2)N_2ONa + 2H_2O$, das über H_2SO_4 durch Verlust des W. helleigelb gewordene Salz nimmt an der Luft das Krystallwasser wieder auf, explodierte einmal spontan. — *Isodiazobenzol-* und *p-toluol*, farblose Öle, erwiesen sich für die Analyse zu zersetzlich. Iso-p-diazotoluolkalium, silberweiſse, perlmutterglänzende Blättchen, konnte rein nicht direkt erhalten werden, sondern nur durch Liegenlassen der normalen Verb. an der Luft u. Umkrystallisieren des hierdurch in die Iso-Form verwandelten Prod. aus Ä.-A. — Die Isodiazohydroxyde des p-Chlor-, p-Bromanilins, des β-Naphtylamins etc. scheiden sich zwar als glänzende, krystalline, weiſse Ndd. ab, verharzen, bezw. verkohlen jedoch bei niederer Temperatur so schnell, daſs die Analyse unausführbar ist. — *Primäres, isodiazosulfonsaures Kalium*, $C_6H_4(N_2OH)SO_3K + H_2O$, die beständigste der vom Vf. untersuchten Verbb., glänzend krystalliner, weiſser Nd., swl. in kaltem W., erteilt dem W. deutlich saure Rk., in kochendem W. stürmisch unter Rotfärbung zers., ll. in verd. Alkalien, wird aus diesen Lsgg. beim Ansäuren wieder abgeschieden, kann über H_2SO_4 im Vakuum bis

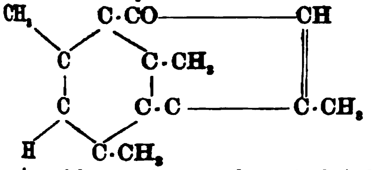
zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Aus seiner eiskalten Lsg. fällt $AgNO_3$ das Salz $C_6H_4(N_2OAg)SO_3Ag$ in weiſsen, krystallin werdenden Flocken, welche durch h. W. zers. werden.

Einwirkung von p-Nitroisodiazobenzol auf Benzaldehydmethylphenylhydrazon vollzieht sich sehr langsam, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$NO_2:C_6H_4.N_2OH + HC\!\!<\!\!{}^{N_2.CH_2.C_6H_5}_{C_6H_5} = H_2O + NO_2.C_6H_4.N_2.C\!\!<\!\!{}^{N_2.CH_2.C_6H_5}_{C_6H_5}.$$

Das entstandene *Phenyl-α-p-nitrophenyl-h-phenylmethylformazyl*, aus h. Amylalkohol und h. Bzl. umkrystallisiert, bildet braunrote, metallisch schimmernde Nädelchen, F. 201—202°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1383—88. 8/6. [11/5.] Chem.-analyt. Labor. Polytechnik. Zürich.) SCHMITZ-DUMONT.

V. Meyer, *Über Diacetylmesitylen.* Diese Verb. wird nach dem für Diacetyldurol (**96**. I. 1104) angegebenen Verf. erhalten, aus Lg. weiſse Prismen, F. 46°, K. 310° (korrig.), zeigt Neigung zu Überschmelzung, scheidet sich beim Umkrystallisieren gern ölig ab, durch Kratzen oder Eintragen eines Krystalles wird das Öl zur Krystallisation gebracht. Da Benzol und Toluol unter gleichen Bedingungen nur monoacetyliert werden, u. bei den diacetylierbaren Körpern Durol, Isodurol, Mesitylen die Acetyle nur zwischen 2 Methyle treten können, so ist die Einführbarkeit



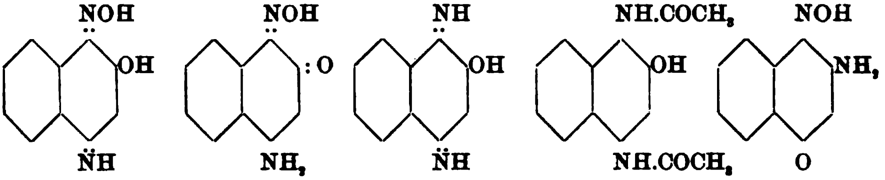
des 2. Acetyls wahrscheinlich durch die Nachbarschaft der beiden Methylgruppen bedingt. Obgleich zur Klasse der methylhaltigen 1,5-Diketone gehörig, konnte mit Diacetylmesitylen nicht eine weitere 6gliedrige Ringbildung im Sinne nebenstehender Formel erreicht werden, analog wie bei den von HAGEMANN und KNOEVENAGEL untersuchten 1,5-Diketone. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1413—14. 3/6. [11/5.] Univ.-Lab. Heidelberg.) SCHMITZ-DUMONT.

G. Bertrand, *Über die Beziehungen, welche zwischen der chemischen Konstitution der organischen Verbindungen und ihrer Oxydierbarkeit unter dem Einfluſs der Lakkase bestehen* (vgl. **95**. I. 606). Vf. hat die Lakkase in Ggw. gasförmigen Sauerstoffs auf eine groſse Anzahl organischer Verbb. der verschiedensten Art einwirken lassen und hat gefunden, daſs zwischen diesen Verbb. ein Unterschied besteht. Nur Verbb. von bestimmter Konstitution oxydieren sich glatt unter dem Einfluſs der Lakkase. Alle bis jetzt untersuchten Verbb. gehören der aromatischen Reihe an. Leicht oxydieren sich von den Polyphenolen nur diejenigen, bei welchen die OH-Gruppen in o- oder p-Stellung stehen; die m-Verbb. oxydieren sich nur schwierig. Vf. teilt seine mit Hydrochinon, Brenzkatechin und Resorcin, desgleichen die mit Phloroglucin und mit Protokatechus. und Gallus. gewonnenen Resultate mit. Die Oxydierbarkeit dieser Polyphenole scheint von der Leichtigkeit der Umwandlung in Chinone abhängig zu sein. Diese Regel ist mit der von LUMIÈRE entwickelten Regel über die Wirkung der organischen Verbb. als Entwickler vergleichbar. Denn auch die Amidophenole zeigen analoge Unterschiede wie die Polyphenole. Das p-Amidophenol, ein guter Entwickler, wird durch die Lakkase oxydiert, während das m-Amidophenol, welches kein Entwickler ist, unter denselben Verhältnissen kaum verändert wird; p-Phenylendiamin und m-Phenylendiamin geben die gleichen Resultate. Man kann also allgemein sagen, daſs die durch Lakkase glatt oxydierbaren Körper, wenn sie der aromatischen Reihe angehören, wenigstens zwei OH- oder NH_2-Gruppen im Kern besitzen, und daſs diese Gruppen zu einander entweder in o- oder in p-Stellung stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1132—34. [18/5.*] Organisches Lab. des Museums.) HESSE.

F. Kehrmann u. **M. Hertz**, *Über den Einfluſs der Substituenten auf die Oximbildung der Chinone.* Die bezüglich der Einw. von Aminogruppen als Substituenten ausgeführten Verss. ergaben, daſs bei Oxynaphtochinonimid genau wie bei Oxynaphtochinon durch Behandlung mit alk. Hydroxylamin das in Orthostellung zum Hydroxyl stehende O durch N.OH, bei dem mit Oxynaphtochinonimid isomeren 2-Amino-1,4-naphtochinon dagegen das neben der Aminogruppe stehende O ersetzt wird. Das in alk. Lsg. erhaltene Oxim des Oxynaphtochinonimids existiert in zwei verschiedenen Formen, analog dem Nitrosoorcin (F. Henrich, **96**. I. 1102), einer roten, alkalistabilen (I.) und einer hellgelben, säurestabilen (II.), welche beliebig in einander verwandelt werden können. Durch Reduktion liefert dies Oxim 1,4-Diamino-2-naphtol; aus diesem entsteht durch Oxydation 2-Oxy-1,4-naphtochinondiimid, u. dies giebt durch Austausch des in 1 befindlichen NH gegen O das gewöhnliche Oxynaphtochinonimid zurück.

Oxim des Oxynaphtochinonimids, $C_{10}H_8N_2O_2$; wird das Imid mit Hydroxylamin in überschüssiger, kalter NaOH-Lsg. zur Rk. gebracht, so wird durch Essigs. die alkalistabile Form abgeschieden, ziegelrote Nädelchen, ll. in verd. k. Alkalilsg.; wird nach der Rk. erhitzt, so löst sich die Ausscheidung in der Fl., die Fl. färbt sich gelb u. scheidet dann die säurestabile Form ab, seidenglänzende, hellgelbe Nadeln, F. 200° unter Zers., löst sich in verd. k. Alkalilsg. nur sehr langsam, schneller beim Erwärmen zu rein gelber Lsg., die auf Zusatz von Essigs. ziegelrot wird und bei genügender Konzentration die rote Modifikation abscheidet. — *1,4-Diamino-2-naphtol* wurde in Form seines Chlorhydrates isoliert, $C_{10}H_{12}N_2OCl_2$, prachtvolle, zolllange, farblose Nadeln, färben sich bei längerem Aufbewahren violett; erhalten durch Reduktion der

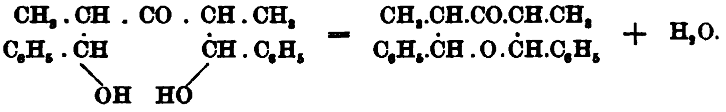
I. II. III. IV. V.



vorbeschriebenen Verbindung mit $SnCl_2$ und HCl. — *2-Oxy-1,4-naphtochinondiimid*, $C_{10}H_{18}N_2O$ (III.), gelbbraune Nadeln; erhalten durch Oxydation der wss., mit Ammoncarbonat versetzten Lsg. der vorhergehenden Verbindung mittels durchgeleiteter Luft, geht schon beim Umkrystallisieren in Oxynaphtochinonimid über, durch $SnCl_2$ u. HCl wird es zu Diaminonaphtol zurückgebildet. — *1,4-Diacetamino-2-naphtol*, aus Eg. krystallisiert, farblose, körnige Krystalle, F. 250—260° unter Zers., zeigt den Charakter eines Phenols, weshalb ihm Formel IV. zukommt. — *Oxim des 2-Amino-1,4-naphtochinons*, $C_{10}H_8N_2O_2$ (V.), aus A. krystallisiert, glänzende, gelbe Nadeln, zers. sich zwischen 220—230°; durch $SnCl_2$ u. HCl in alkoh. Lsg. reduziert, giebt es das Chlorhydrat des 1-Amino-2,4-dioxynaphtalins (**95**. I. 746), es findet auffälligerweise also neben der Reduktion Austausch des in 2 stehenden NH_2 gegen OH statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1415—20. 8/6. [13/5.] Univ.-Labor. Genf.)
Schmitz-Dumont.

D. Vorländer und **K. Hobohm**, *Über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Diäthylketon.* Die vorliegende Mitteilung ist veranlaſst durch die Arbeit von P. Petrenko-Kritschenko und S. Stanischewsky (vgl. **96**. I. 1094). — Ein Molekül Benzaldehyd wird mit 1 Mol. Diäthylketon zu *Monobenzaldiäthylketon*, F. 31°, K_{20}. 163°, kondensiert, u. diese Verb. liefert mit Malonsäureester Phenyldimethylhydroresorcylsäureester. — Während aus Aceton u. Benzaldehyd nach Claisen leicht Dibenzalaceton entsteht, ist dies beim Diäthylketon nicht der Fall. Aus 2 Mol. Benzaldehyd

und 1 Mol. Diäthylketon entsteht in Ggw. von A. u. KOH nicht die Dibenzalverb. $C_{19}H_{18}O$, sondern eine Verb. $C_{19}H_{20}O_2$, F. 106°, K_{20}. 235—237°. Diese Verb. wird weder durch Dest., noch durch Einw. von sd. Essigsäureanhydrid verändert; sie wird durch Brom substituiert zu einem Prod. $C_{19}H_{18}O_2Br_2$, F. 144°. Aus diesem Verhalten ziehen Vff. den Schlufs, dafs in erster Phase ein Ketoglykol entsteht, welches unter Abspaltung von W. eine gesättigte, ringförmige Verb., das *Diphenyldimethyltetrahydro-γ-pyron*, liefert:



Für die bromhaltige Verb. kämen Formeln in Betracht, in denen zwei Wasserstoffatome des Pyronrings durch Brom ersetzt sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1352—53. 8/6. [4/5.] Halle a/S. Chem. Univ.-Inst.) Fromm.

R. Wegscheider, *Über das Phenylhydrazon und Oxim des Protokatechualdehyds.* Zur Ergänzung seiner früheren Notiz über zwei isomere Phenylhydrazone des Protokatechualdehyds (**93**. II. 570) macht Vf. nachstehende Angaben: Zur Darst. wird der Aldehyd in etwa dem anderthalbfachen Gewicht A. gelöst, mit der gleichen Menge Phenylhydrazin vermischt, die entstandene Abscheidung nach einigen Stunden abfiltriert und mit 60%igem A. gewaschen. Der Rückstand, aus W. umkrystallisiert, kennzeichnet sich durch F. 175—176° unter Dunkelwerden u. Gasentwicklung als die hochschmelzende, stabile Form, als das *α-Protokatechualdehydphenylhydrazon*, mkr., aus sechsseitigen Tafeln bestehende Zwillinge oder breite, an den Enden zugespitzte, in der Mitte eingeschnürte Nadeln, im reinen Zustand weifs, meistens gelblich erhalten, ll. in A., Ä., Essigäther, Eg., l. in Chlf., Bzl., h. W., die Lsg. in Bzl. wird durch PAe. gefällt; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ nicht grün, sondern gelb, braun u. trüb, durch Pb-Acetat wird sie hellgelb gefällt. Es l. sich langsam in k. KOH-Lsg., beim Erwärmen der Lsg. tritt Phenylhydrazingeruch auf. In k. konz. HCl ist es swl., beim Erhitzen l. es sich leichter, doch unter Zers. — *β-Protokatechualdehydphenylhydrazon*, viereckige, trübe Täfelchen, F. 121—128°, wurde erhalten, als das α-Hydrazon mit der halben Menge Phenylhydrazin und der doppelten Menge A. in einem mit CO_2 gefüllten Rohr acht Stunden auf 100° erhitzt u. der erkaltete Röhreninhalt, durch Filtration von einer kleinen Menge nachträglich ausfallender α-Verb. getrennt, mit W. bis zur Trübung versetzt wurde. Beim Aufbewahren ging die β-Form binnen sechs Monaten fast völlig in die α-Form, F. 169—171°, über. Mit W. verrieben, lagert sie sich in einem Tage um. Das β-Hydrazon bildet sich auch direkt aus den Komponenten, wenn die Reaktion derselben in alkoh. Lsg. unter Abkühlung ausgeführt wird. Aus der entstehenden Abscheidung wird die β-Verb. durch Verreiben mit Bzl., Lösen des Rückstandes in wenig absol. Ä. u. Ausfällen mit PAe. in wohlausgebildeten Krystallen, F. 123—129°, isoliert.

Protokatechualdehydoxim, $C_7H_7O_3N$, krystalline Krusten, F. 149—151° unter Zers., wahrscheinlich noch nicht ganz rein, ll. in W., A., Eg., Essigäther, wl. in Ä., swl. in Chlf., Bzl.; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ grün, durch Pb-Acetat entsteht in ihr ein Nd. (Monatshefte f. Chemie **17**. 245—52. 30/5. [23/4.] I. Chem. Labor. Univ. Wien.) Schmitz-Dumont.

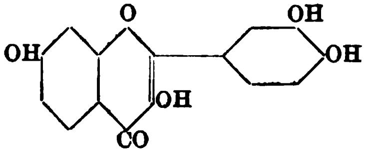
Th. Curtius u. **H. Clemm**, *Ersatz von Carboxyl durch Amid in mehrbasischen Säuren. (Vorläufige Mitteilung.)* Nach den Unterss. von Curtius kann in allen einbasischen SS. das Carboxyl durch Amid leicht und glatt ersetzt werden, indem man mittels Hydrazinhydrates aus den Estern zuerst die Hydrazide und aus diesen

mittels salpetriger S. die Azide darstellt. Letztere gehen beim Kochen mit A. in die betreffenden Harnstoffe oder Urethane über, welche bei der Spaltung mit HCl im Rohr das alkylierte Amid liefern (**94.** I. 866). Diese Rkk. haben die Vff. jetzt an der *Korksäure*, der Hexamethylendicarbons., $(CH_2)_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$, durchgeführt. Bei der Behandlung ihres Diäthylesters mit Hydrazinhydrat entsteht *Korksäurehydrazid*, $(CH_2)_6(CONHNH_2)_2$. Farblose Blätter, F. 185—186°. In k. W. u. A. wl. Beim Zusatz von Natriumnitrit und Essigs. zur wss. Lsg. scheidet sich das *Korksäureazid* $(CH_2)_6(CON_3)_2$ aus. Farblose Nadeln. F. ca. 25°. Unl. in W. Angreifender Geruch. Verpufft beim Erwärmen. Beim Kochen des Azids mit abs. A. bildet sich unter Stickstoffentwicklung *Hexamethylendiäthylurethan*, $(CH_2)_6(NHCOOC_2H_5)_2$. Farblose Nadeln, F. 84°. Unl. in W., ll. in A., wl. in Lg. Erhitzt man das Urethan einige Stunden im Rohr auf 100° mit konz. HCl, so entsteht salzsaures *Hexamethylendiamin*, $(CH_2)_6(NH_2HCl)_2$. Farblose Nadeln, F. über 270°. Die freie Base bildet eine wasserhelle Fl. von eigentümlichem Geruch, K. 192—195°; erstarrt bei Zimmertemperatur zu farblosen Krystallblättern, F. gegen 40°. Die Dibenzoylverbindung $(CH_2)_6(NHCOC_6H_5)_2$ bildet farblose Krystalle, F. 154—155°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1166—67. 11/5. [2/4.] Kiel. Univ.-Lab.) MEYER.

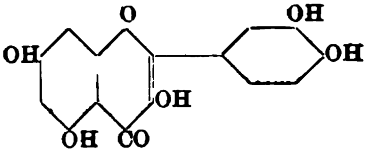
G. Gregor, *Zur Konstitution der Monoäthyl-β-Resorcylsäure.* Vf. sprach in einer früheren Arbeit (**96.** I. 103) die Ansicht aus, dafs die aus C_2H_5J u. β-resorcylsaurem K. erhaltene Monoäthyl-β-resorcyls. statt der vorauszusetzenden freien Phenolgruppe eine Carbonylgruppe enthält. Als Beleg hierfür bringt er nun den experimentellen Nachweis, dafs der Ester dieser S. sich nicht in verd. KOH-Lauge löst, wodurch das Vorhandensein einer intakten Phenolgruppe ausgeschlossen wird. (Monatshefte f. Chemie **17**. 225—28. 30/4. [16/4.] Chem. Labor. von PŘIBRAM. Univers. Czernowitz.) SCHMITZ-DUMONT.

A. G. Perkin, *Luteolin II.* Die Formel des Luteolins wurde vom Vf. (**96.** I. 813) zu $C_{15}H_{10}O_6$ ermittelt, und es wurde bewiesen, dafs es vier Hydroxylgruppen enthält und bei der Methylierung ein Prod. mit drei Methoxygruppen giebt. Inzwischen hat HERZIG (**96.** I. 1104) gezeigt, dafs beim Schmelzen von Luteolin mit Alk. Phloroglucin entsteht; der Vf. bestätigt, dafs das neben Protokatechus. entstehende Prod. in der That Phloroglucin ist. Bei der Äthylierung giebt Luteolin einen Triäthyläther, $C_{15}H_7O_3(OC_2H_5)_3$, gelbe Nadeln. F 131—132°, unl. in Alk., der in ein Monoacetylderivat, $C_{15}H_6O_3(OC_2H_5)_3C_2H_3O$, farblose Nadeln, F. 185—186°, übergeführt wurde. Dieses Prod. geht bei Zers. durch alkoh. Kalilauge in ein krystall. gelbes Kalisalz über, welches mit W. behandelt den freien Ä. giebt. Diese Thatsachen beweisen, dafs die der Äthylierung widerstehende Hydroxylgruppe zu einer Carbonylgruppe in o-Stellung steht. Erhitzt man Luteolintriäthyläther mit alkoh. Kalilauge auf 130—140°, so entsteht der Diäthyläther der Protokatechus. und eine kleine Menge einer Substanz, die die Phloroglucinreaktion giebt. Das Prod. der Methylierung von Luteolin ähnelt dem Äthyläther sehr, da es drei Methoxygruppen enthält, eine bei 174—175° schm. Acetylverb. und ein gelbes Kaliumsalz giebt. F. des Acetylluteolins ist 213—215°, nicht 225—227°, welchen Wert HERZIG angiebt.

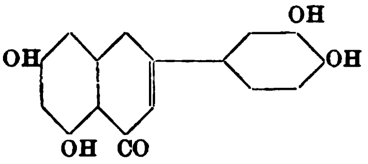
Die grofse Ähnlichkeit zwischen Luteolin, Quercetin und Fisetin spricht dafür, dafs Quercetin, welches ein Hydroxyfisetin ist, auch ein Hydroxyluteolin ist:



Fisetin



Quercetin

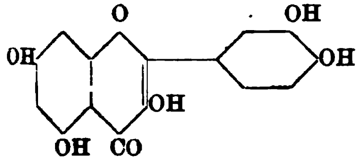


Luteolin.

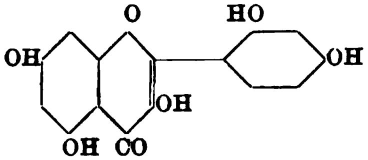
(London Chem. Soc. [7/5.*]; Chem. News 73. 252—53. 29/5.) BODLÄNDER.

Hermann Bablich und Arthur George Perkin, *Morin*. Teil I. PERKIN und COPE (95. II. 830) haben nachgewiesen, daſs der im Gelbholz vorhandene Farbstoff Morin auch in dem indischen Farbstoff *Jackwood* vorkommt. Seine Formel ist nach PERKIN u. PATE (95. II. 406. 496) $C_{15}H_{10}O_7$. *Morin* giebt mit alk. Reduktionsmitteln nach HLASIWETZ und PFAUNDLER Phloroglucin und β-Resorcyls. und beim Schmelzen mit Alk. Phloroglucin und Resorcin. Von Substitutionsprodd. sind beschrieben die Morinsulfons., $C_{15}H_9O_7HSO_3$, Tetrabrommorin, $C_{15}H_6Br_4O_7$, und Tetrabrommorinäthyläther, $C_{15}H_5Br_4O_7.C_2H_5$. Die Vf. fanden, daſs beim Erhitzen mit Alk. auf 150—160° Morin in Phloroglucin und β-Resorcylsäure übergeht. *Tetrabrommorin* kann bei der Einw. von Brom auf Morin in Ggw. von Essigs. in guter Ausbeute erhalten werden. Bei der Acetylierung liefert es Pentacetyltetrabrommorin $C_{15}HBr_4O_7(C_2H_3O)_5$, farblose Nadeln, F. 192—193°. Bei der Methylierung des Morins entsteht der Tetramethyläther, $C_{15}H_6O_3(OCH_3)_4$, hellgelbe bei 131—132° schm. Nadeln. Der Körper ist in Alk. unl., giebt aber ein Monacetylderivat $C_{15}H_5O_3(OCH_3)_4C_2H_3O$, farblose Nadeln, F. 167°, und ein krystallinisches gelbes Kaliumsalz, welches durch W. unter Rückbildung des Ä. zersetzt wird. Bei Erwärmung mit alkoh. Kalilauge auf 150 bis 160° geht der Tetramethyläther in den Dimethyläther der β-Resorcyls., F 107—108°, über, und daneben entsteht eine kleine Menge eines Prod., welches die Phloroglucinrk. giebt. Morindimethyläther, $C_{15}H_8O_5(OCH_3)_2$, bildet gelbe Nadeln.

Es zeigt sich eine groſse Ähnlichkeit zwischen Quercetin und Morin darin, daſs beide fünf Hydroxylgruppen enthalten, von denen eine sich zur Carbonylgruppe in o-Stellung befindet, und daſs beide Verbb. mit Minerals. geben. Mit geschm. Alk. giebt Quercetin Phloroglucin und Protocatechus., Morin giebt Phloroglucin und β-Resorcyls. Es ist wahrscheinlich, daſs Morin als ein Quercetin aufgefaſst werden muſs, in welchem der Brenzkatechinrest durch einen Resorcinrest ersetzt ist:



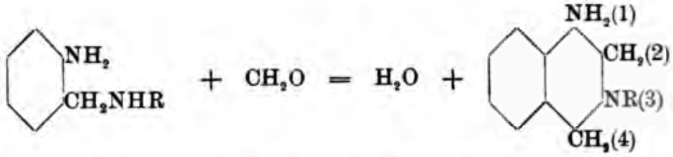
Quercetin



Morin.

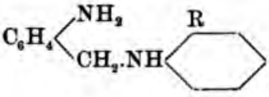
(London Chem. Soc. [7/5.*]; Chem. News 73. 253. 29/5.) BODLÄNDER.

M. Busch, *Zur Kenntnis der o-Amidobenzylamine* (vgl. 95. I. 637. 778; 96. I. 33). III. Über die Einwirkung von Aldehyden auf o-Amidobenzylamine. Die Unters. führte zu folgenden theoretischen Resultaten: Formaldehyd vereinigt sich mit monosubstituierten o-Amidobenzylaminen der Form $C_6H_4(NH_2)^1.(CH_2NHR)^2$ bei Gegenwart von alkoh. KOH unter Wasseraustritt zu Derivaten des Tetrahydrochinazolins:

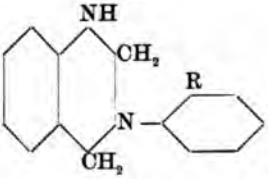


Die hierher gehörigen Derivate des o-Amidobenzylanilins, in welchen ein Substituent in Orthostellung im Phenylkern vorhanden ist entsprechend Formel I., geben Tetrahydrochinazoline von der Formel II., welche gegenüber den anderen folgende Verschiedenheiten zeigen: Sie lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht in verd. Mineralss., oder die Lsg. erfolgt unter gleichzeitiger Spaltung in Base und Aldehyd; sie destillieren nicht unzersetzt, sondern werden durch Erhitzen zerstört. Trotzdem kann in ihnen keine Methylenverb. nach Formel III. vorliegen, da eine Hydrierung nicht möglich war.

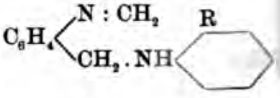
I.



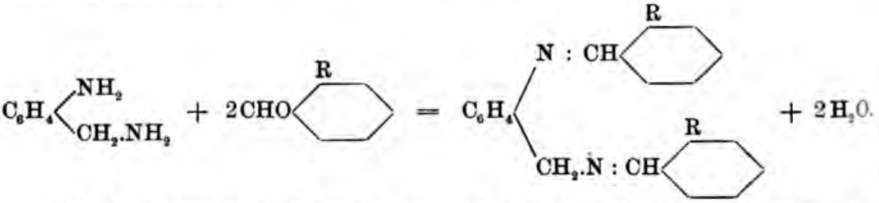
II.



III.



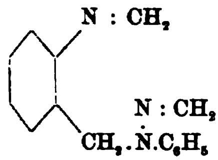
Mit o-substituierten Amidobenzylanilinen geht die Kondensation glatt von statten, während o-Amidobenzylanilin selbst als Hauptprod. eine amorphe Substanz von noch unsicherer Zus. giebt, aus welcher nur wenig des Tetrahydrochinazolins isoliert werden konnte. — Acetaldehyd verhält sich zu o-Amidobenzylamin ähnlich dem Formaldehyd, mit den substituierten Basen scheint keine analoge Kondensation einzutreten. — o-Amidobenzylamin kondensiert mit m- und p-Substitutionsprodd. des Benzaldehyds zu 2-Phenyltetrahydrochinazolinen, mit den o-Derivaten indes führt es zu Dibenzylidenverbb.:



Die 2-Phenyltetrahydrochinazoline werden durch Mineralss. momentan in Diamin und Aldehyd gespalten. Durch Eintritt von Phenyl in 2-Stellung wird also der Ring des Tetrahydrochinazolins sehr labil und scheint bei o-substituiertem Phenyl nicht mehr existenzfähig. Die in 3-Stellung am N phenylierten Verbb. besitzen weit gröſsere Beständigkeit.

Einwirkung von Formaldehyd auf o-Amidobenzylamin. Die Komponenten in wss. Lsg. zur Rk. gebracht, liefern einen amorphen Nd., ll. in h. Bzl., Chlf., ohne scharfen F., bei 135° zu farblosem Öl geschmolzen, von basischen Eigenschaften. Durch Lösen dieses Körpers in verd. alkoh. HCl, Zusatz von 2 Volum Ä. u. Stehenlassen der filtrierten Fl. wurde eine kleine Menge salzsaures Tetrahydrochinazolin erhalten, dasselbe kann erst unter dem Einfluſs der alkoh. HCl entstanden sein, da obiges Kondensationsprod. völlig unl. in W., das Tetrahydrochinazolin ll. in W. ist. — Acetaldehyd gab mit o-Amidobenzylamin ein dem vorbe-

schriebenen ganz ähnliches amorphes Produkt. — Formaldehyd und o-Amidobenzylanilin, in alkoh. Lsg. bei Gegenwart von KOH kurz zum Sieden erhitzt, kondensierten sich zu *3-Phenyltetrahydrochinazolin*. — Formaldehyd u. o-Amidobenzyl-p-toluidin lieferten analog *p-Tolyltetrahydrochinazolin*, lange, glasglänzende Nadeln, F. 127°. — Formaldehyd und o-Amidobenzyl-o-toluidin gaben *o-Tolyltetrahydrochinazolin*, $C_{15}H_{16}N_2$, weiße, glänzende Krystalle, F. 140°, swl. in A., wl. in Ä., ll. in h. Bzl. — Formaldehyd und o-Amidobenzyl-o-anisidin kondensierten sich zu *o-Anisyltetrahydrochinazolin*, $C_{15}H_{16}N_2O$, wasserhelle Krystalle, F. 141—142°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in Ä., A. — o-Amidobenzylamin u. m-Nitrobenzaldehyd geben *2-m-Nitrophenyltetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{13}N_3O_2$, schwach gelbe Prismen, F. 84—85°, ll. in organischen Solvenzien mit Ausnahme von Lg., unl. in W. — *o-Amidobenzylamin und o-Nitrobenzaldehyd* verbinden sich zu (1.2)NO_2.C_6H_4.CH : N.C_6H_4.CH_2.N : CH.C_6H_4.NO_2(1.2), glasglänzende, gute Säulen, erweicht bei 125°; bei 128° völlig geschm., ll. in Bzl., Chlf., wl. in A., Ä. — *2-p-Oxyphenyltetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{14}N_2O$, derbe, fast farblose Nadeln, F. 167—168° unter Blasenwerfen, fast unl. in Ä., Lg., swl. in Bzl., Chlf., h. W., ll. in A., entsteht bei Kondensation von o-Amidobenzylamin u. p-Oxybenzaldehyd. — o-Amidobenzylamin und Salicylaldehyd verbinden sich zur *o-Dioxydibenzylidenverbindung des o-Amidobenzylamins*, (1.2)OH.C_6H_4.CH : N.C_6H_4.CH_2.N : CH.C_6H_4.OH(1.2), gelbe, klare Prismen oder seidenglänzende, gelbe Nädelchen, F. 107—108°, ll. in A., Bzl., wl. in Ä., Lg., ll. in verd. KOH-Lsg., durch Essigs. unverändert wieder gefällt. — Formaldehyd und o-Amidobenzylphenylhydrazin kondensierten sich nicht, wie erwartet, zu einem siebengliederigen Ring, sondern zu einer Dimethylenverb. von nebenstehender Formel durch Vereinigung von 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Hydrazin; schwach rötliche Prismen u. Nadeln, F. 84°, l. in Bzl., wl. in Ä., A., swl. in Lg. Die Verb. enthielt 1 Molekül Krystallalkohol. (J. pr. Chem. **53**. 414—27. 9/5. Chem. Institut. Univ. Erlangen.)



SCHMITZ-DUMONT.

Physiologische Chemie.

Ellram, *Ein Beitrag zur Histochemie verholzter Membranen.* Eine Lsg. von Diphenylamin in A. mit HCl bis zur anfangenden Krystallisation versetzt, färbt verholzte Zellmembranen goldorange, reagiert aber nicht auf Kork- und Cellulosemembranen u. auf in den Zellen vorkommende Körper, wie Säuren, Glykoside, Alkaloide, Gerbstoffe etc. Mit reinem Vanillin giebt das Reagens eine intensiv grünlichgelbe Färbung, mit reinem Coniferin eine goldgelbe und mit einer Mischung beider eine goldorange Färbung, ebenso wie mit verholzten Zellmembranen. Querschnitte verschiedener Stammhöhen derselben Pflanzen mit dem Reagens untersucht, rechtfertigen die Annahme, daſs in den jüngsten Zellmembranen das Coniferin, in den ältesten verholzten dagegen das Vanillin vorherrschend ist.

Daſs in der Pflanze das Vanillin aus dem Coniferin hervorgeht, beruht, wie WIESNER nachgewiesen, auf der Anwesenheit eines Enzyms protoplasmatischen Ursprungs in den Zellwänden. Nach erfolgter Spaltung des Coniferins tritt die Oxydation des entstandenen Coniferylalkohols zu Vanillin ein. (Sitzungsber. d. Naturforschend. Ges. b. d. Univ. Dorpat; Chem.-Ztg. **20**. Rep. 164.) MEYER.

Ellram, *Über mikrochemischen Nachweis von Nitrat in Pflanzen.* Vf. giebt folgendes Resumé: Die von ARNAUD und PADÉ empfohlene Cinchonaminmethode für den mikrochemischen Nitratnachweis in Pflanzen hat keinen praktischen Wert.

Die von MOLISCH empfohlene Diphenylaminschwefels. für den mikrochemischen Nachweis von Nitraten in Pflanzen ist nicht nur das empfindlichste Reagens auf Nitrate überhaupt, sondern auch in Verb. mit Vfs. Ligninreagens (s. vorst. Ref.) das nach allen Richtungen hin am meisten genügende und praktisch brauchbarste Reagens für den Nitratnachweis bei pflanzenphysiologischen Forschungen. Lsgg. von α- und β-Naphtol und Cinchonamin in konz. Schwefels. sind recht empfindliche Reagenzien auf Nitrate, lassen sich aber bei phytophysiologischen Unterss. kaum mit viel Nutzen verwerten. Aufser in verholzten Geweben ist mit Diphenylaminschwefels. eine eventuelle Beeinträchtigung der Oxydation des Diphenylamins mittels vorhandener Nitrate durch die reduzierende Wirkung der in betreffenden Gewebearten vorhandenen oder etwa sich bildenden Stoffe entweder ausgeschlossen oder für die Beobachtung der Rk. selbst unwesentlich. In vollkommen verholzten Geweben typischer Holzgewächse können sich Nitrate befinden, die sich dann mittels der Diphenylaminschwefelsäure nachweisen lassen nach vorgenommener Ligninreaktion mit dem Diphenylaminligninreagens. (Sitzungsber. d. Naturforsch. Ges. b. d. Univ. Dorpat **1895**. 11. 105; Chem.-Ztg. **20**. Rep. 164.) MEYER.

Victor Vedrödi, *Das Kupfer als Bestandteil unserer Vegetabilien.* Vf. hatte bei früheren Feststellungen des Kupfergehaltes mehrerer Kulturgewächse (**94**. I. 432) überraschend hohe Werte im Vergleich zu den Resultaten anderer Analytiker erhalten. Bei einer erneuten Prüfung durch den Vf. ergeben sich wiederum Werte derselben Gröfsenordnung, während LEHMANN in denselben Proben einen etwa 50-mal geringeren Kupfergehalt fand. LEHMANN bediente sich zur Bestimmung des Kupfers seiner kolorimetrischen Methode, welche darauf beruht, dafs man die organ. Substanz mit konz. Schwefels. mineralisiert u. die Färbung der Lsg. mit einer ammoniakalischen Kupferlösung vergleicht oder bei kleineren Mengen die Rotfärbung als Mafsstab benutzt, welche auf Zusatz von Ferrocyankalium in essigsaurer Lsg. in verschiedener Intensität auftritt. Vf. hat dagegen die gewichtsanalytische Methode benutzt. Er äscherte die Substanz in einem Muffelofen ein, löste dann in HCl und fällte mit H_2S. Der Sulfidniederschlag wurde dann filtriert und durch Glühen in Oxyd übergeführt.

Vf. überzeugte sich durch Verss. mit reinem Kupfer, dafs diese Methode brauchbare Resultate liefert. Neue Bestimmungen hatten folgende Ergebnisse:

Untersuchte Substanz	Die im Jahrgange 1894 produzierte Substanz enthielt CuO		Die im Jahrgange 1895 produzierte Substanz enthielt CuO	
	Minimum Prozente	Maximum Prozente	Minimum Prozente	Maximum Prozente
Winterweizen	0,010	0,090	0,025	0,086
Sommerweizen	0,030	0,080	0,025	0,030
Korn	0,008	0,012	0,005	0,014
Gerste	0,010	0,016	0,001	0,009
Hafer	0,006	0,024	0,005	0,025
Buchweizen	0,020	0,080	0,019	0,020
Fisolen	0,020	0,040	0.015	0,019
Linsen	0,015	0,019	0,014	0,019
Erbsen	0,008	0,013	0,009	0,015
Sojabohnen	0,009	0,013	0,009	0,010
Lupinen	0,011	0,030	0,009	0,029
Senfsamen	0,009	0,013	0,009	0,010
Paprikaschoten	0,100	0,170	0,030	0,040

Auf 1 kg der Substanz berechnet, wurden also folgende Mengen metallischen Kupfers, in Milligrammen ausgedrückt, gefunden:

Untersuchte Substanz	In der Fächsung			
	vom Jahre 1894		vom Jahre 1895	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Winterweizen	80	710	200	680
Sommerweizen	190	630	190	230
Korn	60	90	10	30
Gerste	80	120	10	70
Hafer	40	190	40	200
Buchweizen	160	640	150	160
Fisolen	160	320	110	150
Linsen	120	150	110	150
Erbsen	60	100	60	110
Sojabohnen	70	100	70	80
Lupinen	80	190	70	290
Senfsamen	70	130	60	70
Paprikaschoten	790	1350	230	400

Wenn auch nach Ansicht des Ref. nicht geleugnet werden kann, daſs die vom Vf. angewandte Methode eine bessere Gewähr bietet, als das kolorimetrische Verf. LEHMANN's, so fehlt doch der Nachweis, daſs der als CuO gewogene Nd. wirklich reines Kupferoxyd war. Ferner erscheint es dem Ref. bedenklich, bei zur Wägung kommenden Mengen von nur wenigen Milligrammen Filter zu benutzen, welche, wie Vf. angiebt, ein ganzes Milligramm Asche lieferten, da das Papier so aschenreicher Filter erfahrungsgemäſs sehr ungleich ist. Auch eine Wage, die nur halbe Milligramme mit Schärfe angiebt, eignet sich für so diffizile Versuche kaum. Vf. deutet diese Fehlerquellen übrigens an. (Chem.-Ztg. **20**. 399—400. 16/5.) MEYER.

E. Gley und **V. Pachon**, *Der Einfluſs der Leber auf die Eigenschaft der Peptone, die Blutgerinnung zu verhindern.* Nachdem festgestellt war (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 389. [26/8*.]), daſs nach Unterbindung der von der Leber ausgehenden Lymphgefäſse in die Blutgefäſse eingeführtes Pepton die Blutgerinnung nicht verhindert, war anzunehmen, daſs die Gerinnung verhindernde Wirkung der Peptone an eine Funktion der Leber gebunden sei. Deshalb muſste eine Zerstörung der Funktionen der Leber die Wirkung intravenös injizierten Peptons aufheben. Thatsächlich trat dies nicht nur ein nach Unterbinden der Lymphgefäſse der Leber, sondern auch nach Durchschneidung der Lebernerven, wie auch durch Zerstörung der Leberfunktionen auf chemischem Wege durch Injektion von 50 bis 70 ccm einer 2,5%ig. Essigsäurelsg. in den ductus choledochus beim Hund. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1229—32. [26/5*.].) SIEGFRIED.

F. Miescher, *Physiologisch-chemische Untersuchungen über die Lachsmilch.* (Nach den hinterlassenen Aufzeichnungen und Versuchsprotokollen des Autors bearbeitet und herausgegeben von **O. Schmiedeberg**.) I. Über die elementare Zusammensetzung des Protamins. Die Analysen neuer Präparate des Protaminplatinchlorids ergaben die Zus. $C_{16}H_{30}N_9O_2 . 2HCl . PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (früher [**74**. 313] gab MIESCHER die Formel $C_9H_{20}N_5O_2.OH$). Jedoch verlor dieses Platinsalz beim Erhitzen auf 130° im Vakuum, bei welcher Temperatur es sich nicht zersetzt, Wasser, und besaſs dann die Zus.: $C_{16}H_{28}N_9O_2 . 2HCl . PtCl_4$. Demnach kommt dem Protamin die Formel $C_{16}H_{28}N_9O_2$ zu. Protamin giebt die Biuretreaktion. Durch

Erhitzen des Protamins mit 15%ig. Salzs. auf 125—170° wurde u. a. ein Basengemisch abgespalten, aus dem sich ein Platinsalz von der Formel $C_6H_{14}N_4O_2$.2HCl. $PtCl_4$ darstellen liefs. Diese Base ist jedenfalls mit dem Arginin identisch.

II. Die Nucleïnsäure aus Lachssperma, ihre Reindarstellung und Zusammensetzung. Zur Darst. werden möglichst ausgereifte Lachshoden zerrieben, mit W. abgeschlämmt, die kolierte Emulsion mit einigen Tropfen Essigsäure gefällt, der Nd. filtriert. Die weiſse Masse wird nach mehrmaliger Extraktion mit starkem A. bei 60° abgesaugt, mit A., Ä. u. wieder A. gewaschen. 60—70 g dieser alkoholfeuchten M. werden mit 700 ccm 0,5%ig., auf 0° abgekühlter Salzs. mehrere Male verrieben und abgesaugt. Aus den ersten Auszügen ist das Protamin durch Platinchlorid fällbar. Nach 4—5 Extraktionen giebt das Filtrat mit Ferrocyankalium keine Trübung mehr, ist also frei von Protamin. Die mit Salzs. behandelte Masse wird in kleinen Portionen mit 0,25—0,50%ig. Salzs. verrieben, mit verd. Natronlauge schwach übersättigt und filtriert. Die weingelben Filtrate werden durch Salzs. abgestumpft u. schlieſslich unter gutem Umrühren gefällt, unter Zus. von 2 Volumen A. Alle Operationen werden bei einer 0° möglichst nahe liegenden Temperatur vorgenommen. Der Nd. wird schnell zentrifugiert, mit viel 60%ig. A. zweimal aufgeschlämmt und zentrifugiert. Unter absol. A. kann das Präparat beliebig lange aufbewahrt werden. Getrocknet wird die Nucleïns. entweder bei 60—70° im Vakuum oder im trockenen Wasserstoffstrome.

Die so dargestellte *Salmonucleïnsäure* ist nicht rein, sondern etwas durch Protamin verunreinigt. Für diese Nucleïns. berechnet Vf. die Formel: $C_{40}H_{54}N_{14}O_{17}.2P_2O_5$. Ein von Altmann aus Hefe dargestelltes Präparat, nucleïnsaures Ammon, lieferte bei der Analyse auf die Formel: $C_{40}H_{59}N_{16}O_{22}.2P_2O_5$ stimmende Zahlen. — Durch Spaltung mit 7%ig. Salzs. bei 120° wurde eine durch Phosphorwolframs. nicht fällbare Substanz von der Zus. $C_5H_6N_2O_2$, das *Nucleosin*, erhalten. Dieses l. sich in 270 Tln. W. von 18° und ist sublimierbar.

III. Über die quantitative Zusammensetzung der Lachsmilch. Durch Vermischen ganz frischen Spermas mit Natriumsulfatlsg. von D. 1,02, Zentrifugieren und wiederholtem Zentrifugieren mit W. bei niederer Temperatur erhält man die Köpfe der Samenzellen rein als schweres, weiſses Pulver. — Die Zwischenzellenfl. ist völlig klar, reagiert stark alk., enthält Spuren von Eiweiſs, kein Pepton, keine Basen und Nucleïns. Sie hinterlieſs 0,78% Trockenrückstand bei 100°, wovon 0,13% organische, 0,65% anorganische Stoffe waren. 100 Tle. Asche bestanden aus 51,0% NaCl; 8,2% KCl; 14,0% K_2SO_4; 26,8% Na_2CO_3. Eine zweite untersuchte Spermafl. hatte sehr ähnliche Zus. Dieselbe ist also wie physiologische Kochsalzlsg. für die Spermatozoen isotonisch. — Die Spermatozoenschwänze bestanden aus 41,90% Eiweiſs, 31,83% Lecithin, 26,27% Fetten u. Cholestearin. Bemerkenswert ist der hohe Lecithingehalt der Schwänze, die in ihrer Zus. der grauen Substanz des Nervensystems sehr nahe stehen. — Die Köpfe bestehen fettfrei zu 96% aus nucleïnsaurem Protamin. Durch Ausziehen mit 0,5%ig. Salzs. läſst sich der bei weitem gröſste Teil derselben lösen, während 16—17% zurückbleiben; diese Restsubstanz ist die Verb. von Protamin mit einer etwas veränderten Nucleïns. Lecithin enthalten die Köpfe nicht. — Die Unters. des unreifen, in der Entwickelung begriffenen Spermas zeigte, daſs die Kerne Nucleïns. u. eine Albuminose, die als Vorstufe des Protamins angesehen wird, enthalten. Der Kern ist jedenfalls die Bildungsstätte der Spermatozoenköpfe, aus Eiweiſs entsteht mit Hilfe des Lecithins Nucleïns. und Protamin. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 100—55. 2/6. [Febr.] Straſsburg.) Siegfried.

A. Kossel, *Über die basischen Stoffe des Zellkerns.* Während Miescher für das Protamin die Formel $C_9H_{20}N_5O_2(OH)$, Piccard für das Platindoppelsalz die Formel $C_{16}H_{32}N_9O_4$.2HCl + $PtCl_4$ aufgestellt haben, giebt Vf. für das von ihm dargestellte

Sulfat die Formel $C_{16}H_{31}N_9O_2.H_2SO_4$ an. Zur Reinigung des Protamins wird vorteilhaft das Chlorhydrat aus seinen wss. Lsgg. durch das doppelte Volum einer gesättigten NaCl-Lsg. als Öl gefällt.

Da Lachssperma in gröfseren Mengen nicht zu Gebote stand, diente zur Unters. ein aus Störsperma dargestelltes Protamin, welches *Sturin* zum Unterschied von dem aus Lachssperma gewonnenen *Salmin* genannt wird. Zur Darst. des Sturins werden die aus den Hoden ausgeschüttelten u. mit A. extrahierten Spermatozoen mit verd. Schwefels. ausgezogen; aus dieser Lsg. wird durch A. das Sturinsulfat gefällt. Zur Reinigung wird es in das swl. Pikrat übergeführt, aus dem das Sulfat wiedergewonnen wird. Dieses ist ein weifses, amorphes, in W. ll. Pulver, das ebenso wie das Salmin Biuretrk. schon in der Kälte giebt. Es besitzt wahrscheinlich die Formel: $(C_6H_{11}N_3O)_2$. $H_2SO_4 + H_2O$. Das Sturinchlorhydrat wird schwieriger durch Kochsalzlsg. gefällt, als das Salminchlorhydrat. Durch 8stündiges Kochen der Base mit Schwefelsäure wurden erhalten: Arginin, *Histidin* und eine dritte bisher noch nicht isolierte Base. Das Histidin, $C_{12}H_{20}N_6O_4$, krystallisiert in Blättchen, die in W. ll., in A. wl., in Ä., Chlf. unl. sind. Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{20}N_6O_4.2HCl + 2H_2O$, kryst. in wohlausgebildeten rhombischen Individuen. Die Analysenresultate lassen für das Histidin auch die Formel $C_6H_9N_3O_2$, für das Chlorhydrat die Formel $C_6H_9N_3O_2.HO + H_2O$ zu. Die Bestimmung des Molekulargewichtes mit der Siedepunktsmethode mit Phenol als Lösungsmittel ergab 296.

Bemerkenswert ist, dafs bei der Hydrolyse des Sturins keine oder sehr wenig Amidos. entstehen. Deshalb liegt wahrscheinlich in den Protaminen derjenige Teil der Eiweifskörper vor, aus welchem die basischen Spaltungsprodd. hervorgehen. — Wird zu einer Lsg. eines Eiweifskörpers die ammoniakalische Lsg. eines Protamins gegeben, so entsteht ein von Histon nicht unterscheidbarer Nd. Das Histon entsteht bei alk. Rk. aus Protamin und Eiweifs, wie Nucleïn aus Nucleïns. und Eiweifs bei saurer Reaktion. (Math. natw. Mitt. Berlin **1896**. 149—54. 16/4. [9/4.] Marburg.)
Siegfried.

Lafayette B. Mendel, *Über den sogenannten paralytischen Darmsaft.* Die zuerst von Moreau erhaltene Darmfl. wurde nach Durchschneidung der Darmnerven aus Darmschlingen von Hunden, die mit Chlf.-Ä. narkotisiert waren, gewonnen. Es sollte festgestellt werden, ob diese Fl. ein Sekret oder ein Transsudat aus dem Blute sei. Die Fl. enthielt im Mittel 1,45°/₀ Trockensubstanz, 0,423°/₀ Na_2CO_3, 0,507°/₀ NaCl und 0,136°/₀ koagulierbares Eiweifs. Die Zahlen entsprechen den für den normalen, aus Thiry-Vella-Fisteln erhaltenen Darmsaft gefundenen. Die Fl. besitzt amylolytische Wirkung, wandelt Rohrzucker u. Maltose, nicht aber Milchzucker in Dextrose um. Die Unters. zeigt also, dafs der paralytische Darmsaft ein Sekret und kein Transsudat des Blutes ist. (Pflüger's Arch. **63**. 425—39. Breslau. Physiologisches Institut.)
Siegfried.

E. Salkowski, *Über das Verhalten des Caseïns zu Pepsinsalzsäure.* Entgegen den vom Vf. (**93**. II. 222) u. Vf. u. Hahn (**95**. I. 286) erhaltenen Resultaten ist u. a. von Wroblewski (**95**. I. 229) behauptet worden, dafs Kuhcaseïn durch Pepsinsalzlsäure nicht vollständig gel. werde, sondern dafs stets, wenn auch in wechselnden Mengen, Paranucleïn zurückbleibe. Deshalb beweist Vf. durch neue Versuche, dafs Kuhcaseïn vollständig in Lsg. geht, wenn nur die Menge der Verdauungsfl. eine grofse ist, etwa die 500fache des angewandten Caseïns, und wenn das Caseïn vorher durch Lösen in verd. Natronlauge von schwer angreifbaren Partikelchen befreit ist. Unter diesen Bedingungen findet vollständige Lsg. innerhalb 24—48 Stunden statt, und zwar ziemlich unabhängig von der Menge des verwandten Pepsins. Beträgt die Verdauungsfl. nur das 250fache des Caseïns, so bleibt ca. 1°/₀ Paranucleïn zurück; die Menge dieses wächst mit abnehmender Menge der Verdauungsfl. Die Quantität der Salzs.

ist bei einer Konzentration von 0,054—0,266 $^0/_0$ HCl ohne wesentlichen Einfluſs auf die Verdauung des Caseïns. Bei geringerer Konzentration beeinfluſst sie dieselbe merkbar, wenn das Verhältnis von Caseïn zur Verdauungsfl. 1 : 67,5 u. darunter ist. (PFLÜGER's Arch. **63**. 401—22. Berlin. Chem. Lab. des pathol. Inst.) SIEGFRIED.

G. **Pasqualis**, *Studien über die tierische Ernährung* (vgl. **94**. II. 709). Durch Fütterung von Hühnern mit künstlichen Nährmischungen kommt Vf. zu den folgenden Schlüssen: Der Nährwert einer Mischung der sogen. unmittelbaren Komponenten eines Nahrungsmittels, wie solche in den analytischen Tafeln angegeben sind, ist gleich Null. — Löst man aus einem Nahrungsmittel durch ein einfaches Mittel, z. B. A., gewisse Teile, und vereinigt man nachher beide Teile, das Gelöste u. Ungelöste, wieder, so erhält man eine Mischung ohne jeden Nährwert. — Ein durch A. erschöpftes Mehl erhält seinen Nährwert durch Zusatz natürlichen stickstoff- u. phosphorhaltigen Materials nicht wieder. — Ein natürliches Nahrungsmittel, welches arm an Phosphat ist, kann weder durch Phosphate, noch durch Phosphoglycerate, noch durch das mit Ä. extrahierte Lecithin verbessert werden. (Atti d. Istit. Venet. d. scienze etc. III. 535—54. Jan. Sep. v. Vf. Vittorio.) FROMM.

A. **Chauveau**, *Über die Umwandlung der Fette in Kohlehydrate im tierischen Organismus während des Hungerns.* Vf. hat schon 1856 gezeigt, daſs verhungernde Tiere bis zuletzt Kohlehydrate im Blute enthalten. Diese Thatsache ist nur durch die Annahme, daſs Kohlehydrate aus anderen Körperbestandteilen entstehen, zu erklären. Ebenso weisen die Versuche des Vfs. über die Quelle der Muskelkraft darauf hin, daſs Kohlehydrate namentlich aus Fetten gebildet werden. Auch bei den Winterschläfern findet sich stets Zucker im Blute. SACC hat nun früher beobachtet, daſs Murmeltiere während des Winterschlafes an Gewicht ohne Aufnahme von Nahrung zunehmen können. Diese zunächst befremdende Beobachtung haben REGNAULT u. REISET erklärt, indem sie bewiesen, daſs die Tiere in diesem Falle ungefähr die doppelte Menge Sauerstoff aufnehmen, als Kohlens. abgeben. Es findet also eine Oxydation von Fett zu Kohlehydrat statt, die, weil der Stoffverbrauch der Tiere sehr gering ist, eine Gewichtszunahme zur Folge hat. Die gleichen Prozesse, welche bei den Winterschläfern Kohlehydrat aus Fett oxydieren, werden überhaupt im tierischen Organismus stattfinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1098—1103. [18/5*.].) SIEGFRIED.

A. **Chauveau**, *Über die Quelle der Muskelkraft, nach Versuchen über den respiratorischen Gaswechsel beim nüchternen Menschen.* Bei diesen die früheren (**96**. I. 718) fortsetzenden Verss. des Vf.'s hatte eine Person, die seit 16 Stdn. keine Nahrung zu sich genommen hatte, eine Arbeit von 29 000 kg durch Auf- und Absteigen einer Treppe zu verrichten. Der respiratorische Quotient $\frac{CO_2}{O_2}$ betrug kurz vor Beginn der Arbeitsleistung 0,75, stieg sehr bald auf 0,84, dann auf 0,87 und erreichte nach $^3/_4$-stündiger Arbeit 0,95. Nach 60—70 Min. war er auf 0,84, eine Stunde nach Beendigung der Arbeit auf 0,74 gesunken. Wegen der Gröſse des respiratorischen Quotienten bei der Arbeit können die Fette nicht die direkte Quelle der Muskelkraft sein, als solche müssen die Kohlehydrate angesehen werden. Sind die vorhandenen Kohlehydrate, Zucker u. Glykogen, aufgebraucht, so sinkt noch während der Arbeit der respiratorische Quotient, da Kohlehydrate aus den Fetten wiedergebildet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1163—69. [26/5.*].) SIEGFRIED.

A. **Chauveau**, **Tissot** und **de Varigny**, *Über die Bedeutung der Fette bei der Muskelarbeit, nach der Bestimmung der Art des nutzbar gemachten Energiestoffes durch Ermittelung des respiratorischen Quotienten beim Menschen während der Verdauung von Fett.* Wenn beim nüchternen Menschen weder Eiweiſs, noch Fett direkt

bei Muskelarbeit verbraucht werden, ist es von vornherein nicht ausgeschlossen, daſs während der Zufuhr von Fett durch die Verdauungssäfte nicht dieses als Energiestoff verwendet würde. Hierüber sollte die Bestimmung des respiratorischen Quotienten während der Muskelarbeit bei Fettverdauung Aufschluſs geben. Eine Versuchsperson, welche 15 Stdn. keine Nahrung zu sich genommen hatte, muſste zunächst nüchtern eine Arbeit von 30 000 Kilogrammmetern verrichten. Der respiratorische Quotient, der vor der Arbeitsleistung 0,706 war, stieg auf 0,804 und 0,812. Hierauf aſs die Person 105 g Butter. Der respiratorische Quotient wurde jetzt, ohne daſs Arbeit geleistet wurde, nur 0,666 gefunden. Infolge der Arbeitsleistung stieg er auf 0,783 und 0,809.

Aus dem Absinken des respiratorischen Quotienten nach der ersten Arbeitsperiode schlieſsen Vff., daſs von dem gewonnenen Fett ein groſser Teil zur Bildung von Kohlehydraten, an denen der Organismus durch die Muskelarbeit arm geworden ist, verwendet wird. Während der folgenden Arbeitsleistung erreicht der Quotient dieselbe Höhe, wie beim nüchternen Menschen. Deshalb müssen auch hier Kohlehydrate der Energiestoff der Muskeln sein, und nicht das durch die Verdauungssäfte aufgenommene Fett. Die Bedeutung des Fettes kann nur darin bestehen, daſs es zur Bereitung von Kohlehydraten verwendet wird, die ihrerseits die unmittelbare Quelle der Muskelkraft sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1169—72. [26/5.*].) SIEGFRIED.

A. Chauveau und **F. Laulanié**, *Der respiratorische Gaswechsel bei der durch elektrische Reizung hervorgerufenen Muskelkontraktion, im Hungerzustande und bei kohlehydratreicher Nahrung. Beitrag zur Bestimmung des unmittelbaren Energiestoffes der Muskeln.* Ebenso, wie die Verss. am Menschen gezeigt haben, beweisen diese an nüchternen Hunden und Kaninchen angestellten, daſs der respiratorische Quotient während der Arbeit ansteigt, bei fortdauernder Arbeit etwas absinkt, um dann nach Aufhören der Arbeitsleistung bis auf oder unter den, welcher vor der Arbeit gefunden wurde, zu fallen. In diesen Versuchen wurden die Muskeln durch elektrische Reize kontrahiert. Also muſs auch aus diesen Verss. ein Verbrauch von Kohlehydrat bei der Muskelarbeit und eine Wiederherstellung derselben aus Fetten geschlossen werden. Bei kohlehydratreicher Nahrung findet durch Arbeitsleistung keine wesentliche Veränderung des respiratorischen Quotienten statt. In diesem Falle verbraucht der Muskel die aus der Nahrung zugeführten Kohlehydrate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1244—50. [1/6.*].) SIEGFRIED.

Alexander Ellinger, *Ernährungsversuche mit Drüsenpepton.* Über die Resultate dieser Unters. ist schon von C. VOIT (**96**. I. 1007) berichtet worden. (Z. Biolog. **33**. 190—218. München. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

Georg Friedländer, *Über die Resorption gelöster Eiweiſsstoffe im Dünndarm.* In einer sorgfältig gereinigten Dünndarmschlinge des Hundes wurden gefunden: im Mittel resorbiert von Eiereiweiſs u. Serumalbumin 21 %, Alkalialbuminat 69 %, Albumosen 72 %, GRÜBLER's Pepton 91 %, Casein, salzsaures Myosin, Säureeiweiſs nicht. Aus den mit der PRAVAZ'schen Spritze eingeführten Lsgg. wurde das Lösungsmittel schnell und schlieſslich vollständig resorbiert, so daſs die Eiweiſslsgg. konz. wurden und aus ihnen festes Eiweiſs ausgeschieden wurde. Auch diese Beobachtungen sprechen dafür, daſs die Resorption nicht als Osmose anzusehen ist, da in diesem Falle aus dem Blute W. in die Darmschlinge übertreten müſste. Der Umstand, daſs Eieralbumin resorbiert wird, widerlegt die Anschauung, daſs Eieralbumin vor der Resorption erst umgewandelt werden muſs. Es können also auch solche Eiweiſskörper direkt resorbiert werden, welche ins Blut gespritzt durch den Harn ausgeschieden werden. — Eiweiſskörper brauchen im allgemeinen nicht erst in Albumosen oder Peptone verwandelt zu werden, ehe sie resorbiert werden können, wohl

aber Caseïn, salzsaures Myosin und Acidalbumin. (Z. Biolog. **33**. 264—87. München. Physiologisches Institut.) SIEGFRIED.

Cesare Biondi, *Beiträge zur Lehre der fermentativen Prozesse in den Organen.* Vf. hat auf Veranlassung von SALKOWSKI Versuche über die Autodigestion unter Verwendung von Kalbslebern angestellt, um festzustellen, ob das Chloroform bei dem Verf. von SALKOWSKI wesentlich ist oder durch andere Substanzen ersetzt werden kann, und ob NEUMEISTER's Erklärung der Autodigestion als Trypsinwirkung richtig sei. In Hauptversuchen wurde fein zerhackte Kalbsleber mit Chloroformw. im Brütofen digeriert, die Fl. aufgekocht, koliert und filtriert. In den parallel gehenden Kontrollversuchen wurde der Leberbrei mit W. gekocht, die Fl. nach Verd. und Sättigung mit Chlf. im Brütofen stehen gelassen, koliert und filtriert. Es bestätigte sich die frühere Beobachtung von SALKOWSKI, dafs aus den in den Kontrollversuchen erhaltenen Fll. die Xanthinkörper nicht direkt durch ammoniakalische Silberlsg. fällbar sind, sondern erst nach voraufgehendem Kochen mit verd. Schwefels. Pepton und Tryptophan wurde niemals durch Autodigestion erhalten, ebenso waren Albumosen nur in geringen Mengen nachweisbar. Deshalb und weil die Xanthinkörper durch Trypsinwirkung nicht wie bei der Autodigestion in „latenter" Form erhalten werden, ist die Autodigestion verschieden von der tryptischen Verdauung. Vielmehr mufs bei der Autodigestion die Thätigkeit eines besonderen von den Leberzellen bereiteten Enzyms angenommen werden.

Bei Anwendung von Fluornatrium an Stelle des Chlf. fand ebenfalls Autodigestion statt. Jedoch empfiehlt sich die Benutzung dieses nicht, da seine Ggw. bei der Verarbeitung der erhaltenen Fll. stört. — Die Anwesenheit von Salzs. scheint die Wirkung des Enzyms nicht aufzuheben (VIRCHOW's Arch. **144**. 373—400. Berlin. Chem. Labor. de pathalog. Inst.) SIEGFRIED.

Pio Marfori, *Über die Veränderungen einiger Säuren der Oxalsäurereihe durch den Organismus. Malonsäure, Bernsteinsäure u. Glutarsäure.* (Zweite Mitteilung.) (Vgl. **91**. I. 335.) Malons., als solche oder als Natriumsalz gereicht, geht in den Harn nur in kleiner Menge über. Dafür findet sich im Harn CO_2 in Form von Alkalicarbonat. Ebensowenig wie aus der Oxals. Oxalurs. entsteht, ebensowenig entsteht auch aus der Malons. Barbiturs. — Wie andere Beobachter, findet auch Vf., dafs Bernsteins. überhaupt nicht in den Harn übergeht. — Glutars., als solche oder als Natriumsalz dargereicht, geht nur in sehr geringer Menge unverändert in den Harn über; der gröfste Teil wird oxydiert, die Acidität des Harnes vermindert. — Durch besondere Verss. entscheidet Vf. die Frage, ob die SS. der Oxalsäurereihe beim Passieren des Organismus völlig zu CO_2 oder nur teilweise zu flüchtigen Fettss. oxydiert werden. In der That kann eine Vermehrung der flüchtigen Fettss. nach Darreichung der zweibasischen SS. nicht beobachtet werden. (Annali Chim. Farm. **23**. 193—203. Mai. Cagliari. Univ.-Lab. f. Pharmakol. u. Mat. Med.) FROMM.

Bernhard Schöndorff, *Über den Einflufs der Schilddrüse auf den Stoffwechsel.* Ein im Stickstoff- und Stoffwechselgleichgewicht befindlicher Hund verlor nach Verfütterung von Schilddrüsentabletten an Gewicht, behielt aber Stickstoffgleichgewicht. Die Stickstoffausscheidung stieg erst nach fortgesetzter Verabreichung der Tabletten, nachdem das Körperfett verbraucht war. (PFLÜGER's Arch. **63**. 423—24. Bonn. Physiolog. Institut.) SIEGFRIED.

E. Bödtker, *Beitrag zur Kenntnis des Eiweifsabbaues im menschlichen Organismus.* Die Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandteile des Harnes giebt ein Bild von dem Abbau des Eiweifses durch den menschlichen Organismus. Die Unters. des Vf. hat solche Bestimmungen zum Gegenstand; Gesamtstickstoff wurde nach KJELDAHL, Harnstoff nach MÖRNER und SJÖQVIST, Harns. nach SALKOWSKI-

LUDWIG, Ammoniak nach SCHLOESING-NEUBAUER ermittelt. Der Harn sieben erwachsener Männer enthielt nach 28 Bestimmungen im Mittel: 1. Harnstoff 89—90% des Gesamtstickstoffes, hierbei schwankten die Durchschnittswerte der einzelnen Personen zwischen 88,72% und 91,39%. 2. Die Menge der in 24 Stunden ausgeschiedenen Harns. betrug im Mittel 0,7 g. Im allgemeinen ist die Harns. vermehrt, wenn der Harnstoff vermindert ist. 3. Die Ausscheidung des Ammoniaks ist bei den einzelnen Personen ziemlich konstant und betrug nach 11 Bestimmungen an 4 Individuen 0,7—0,89 g. — Die Unters. der Harne von Kindern im Alter von 3 bis 11,5 Jahren ergab: Harnstoffstickstoff 89,6%, Harns.- N 1,54%, NH_3-N 5,53% des Gesamtstickstoffes. — Ein leicht zuckerkrankes achtjähriges Mädchen schied 85,9% des Ges.-N bei kohlehydratfreier Nahrung als Harnstoff (bei Zusatz von wenig Kohlehydrat 87,4%), 1% als Harns. aus. Ammoniak betrug bis 20% des Ges-N, ist also wesentlich gegen normal gesteigert. Die NH_3-Ausscheidung stieg mit dem Sinken der Harnstoffausscheidung. — Arthritis urica. Die Harns. ist kurz vor und während der Anfälle vermehrt, ebenso in den späteren Stadien (Bergen 1896; Centr.-Bl. f. Physiol. **10.** 115—16. 30/5. Ref. LÖWY.) SIEGFRIED.

H. Hochhaus und H. Quincke, *Über Eisenresorption und Ausscheidung im Darmkanal.* Vff. haben durch Versuche meist an Mäusen durch mkr. Nachweis zunächst die Resultate HALL's (**95.** I. 231; **96.** I. 970) bestätigt, daſs medikamentös zugeführtes Eisen ausschlieſslich im Duodenum resorbiert und vorwiegend in der Milz und Leber aufgespeichert wird. Die Ausscheidung des Eisens geschah bei Maus, Frosch, Kaninchen, Meerschweinchen durch die Schleimhäute des Coecum und Dickdarmes. Auch in den Nieren lieſs sich in einzelnen Fällen bei Maus und Ratte Eisen nachweisen. Als Eisenpräparate wurden Carniferrin, Ferratin, Ferropeptonat, Ferrumhydricum verwendet, die sämtlich eine Eisenresorption zur Folge hatten. Jedoch verursachten sehr groſse Eisendosen in Form des Eisenoxydhydrates Störungen der Ernährung, in Form von Carniferrin aber nicht. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37.** 159—82. 2/6.) SIEGFRIED.

I. Hess und E. Schmoll, *Über die Beziehungen der Eiweiſs- und Paranucleïnsubstanzen der Nahrung zur Alloxurkörperausscheidung im Harn.* Zur Entscheidung der Frage, ob lediglich die Nucleïne und Alloxurkörper der Nahrung die Ausscheidung von Harns. und Alloxurkörpern im Harne bedingten, wurden Versuche ausgeführt, bei denen die Versuchspersonen zu einer während mehrerer Tage konstanten Nahrung, bei einer konstanten Ausscheidung von Harns. und Alloxurkörpern gröſsere Mengen Eiweiſs, (Eiereiweiſs) und Paranucleïne (Eidotter) genossen. Es ergab sich keine Vermehrung der Alloxurkörper und der Harns. Wohl aber stieg die Ausscheidung dieser nach Genuſs von Nucleïnen (Thymus) und von Coffeïn, Theobromin (Thee), und zwar gleichmäſsig für Alloxurkörper und Harns. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37.** 243—52. 2/6. Straſsburg. Med. Klinik.) SIEGFRIED.

R. Gottlieb, *Über die Wirkungen des Tropins und der Tropeïne.* Zur Unters. dienten die MERCK'schen Präparate, Acetyltropin, Succinyltropin, Lactyltropin und Hippuryltropin und das Tropin selbst. Entgegen der allgemeinen Annahme, daſs die künstlichen Tropeïne ebenso wie die natürlichen Isomeren des Atropins qualitativ gleich, nur quantitativ verschieden wirken, zeigte es sich, daſs einzelne künstliche Tropeïne andere Wirkungen als das Tropin besitzen. Das Tropin und die untersuchten, wenig giftigen Tropeïne sind im Gegensatz zu Atropin Reizmittel für das Herz; sie heben den Muscarinstillstand nur unvollständig auf. Diese Wirkung beruht nicht wie beim Atropin auf einer Lähmung der Hemmungsapparate, nur das Lactyltropin lähmt in gröſseren Gaben die Hemmungsapparate. Die Wirkung auf das Herz beruht wahrscheinlich auf einer Steigerung der Erregbarkeit motorischer Herz-

ganglien. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 218—42. 2/6. Heidelberg. Pharmakolog. Inst.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

G. Bertrand, *Über eine neue Oxydase oder ein lösliches, oxydierendes Ferment pflanzlichen Ursprungs.* Die Rot- und Schwarzfärbung des Zuckerrübensaftes und anderer Pflanzensäfte rührt von der Oxydation des in ihnen enthaltenen Tyrosins unter der Einw. eines l. Fermentes her. Bei Berücksichtigung der früheren Versuchen (Seite 93) ist es wenig wahrscheinlich, daſs die Lakkase die Ursache der Oxydation ist. Es gelang dem Vf., die Ursache in einer eigentümlichen Oxydase, der *Tyrosinase*, zu finden, welche nicht nur in der Zuckerrübe, sondern besonders auch in mehreren tyrosinfreien Champignonarten vorkommt. Diese Oxydase ist sehr unbeständig. Aus der Zuckerrübe ist sie schwer zu gewinnen, einige Russulaarten dagegen ergeben eine sehr wirksame Fl. Dieselben wurden mit wenig W. maceriert (kalt!) und nach einiger Zeit filtriert. — Das Tyrosin wurde aus den Wurzeln von Dahlia und aus Zuckersaft in kryst. Zustande durch Versetzen des Saftes mit A. ($^1/_4$ Vol.), Absaugen des die Tyrosinase enthaltenden Nd., Stehenlassen des Filtrats zum Absetzen des Inulins und Konzentrieren der Laugen im Vakuum erhalten.

Durch die folgenden Verss. ergiebt sich, daſs die Schwärzung des Tyrosins von einer Oxydase herrührt, und daſs diese Oxydase von der Lakkase verschieden ist: Bei Zusatz von Russulaextrakt, welcher kalt bereitet werden muſs, zu einer Tyrosinlsg. färbt die Mischung sich sofort rot, dann schwarz. Mittels einer passenden Anordnung läſst sich die gleichzeitige Absorption von O nachweisen. Dieser Vers. kann mit Zuckerrübensaft, mit tierischem oder pflanzlichem Tyrosin (aus Dahlia u. Russula) und auch mit der aus Rübensaft und aus Dahlia isolierten Oxydase wiederholt werden, die Resultate sind stets dieselben. — Der folgende Vers. zeigt, daſs es sich um eine von der Lakkase unabhängige Oxydase handelt: In einem mit Hahn versehenen luftleeren Kolben wird etwas von dem Auszug aus Russula, dann Tyrosinlösung eingesaugt, nach 24 Stunden zur Zerstörung jeder diastatischen Wirkung 5 Min. lang auf 100° erhitzt und dann Luft eingelassen. Das Tyrosin bleibt unverändert, auch bei Zusatz von Lakkase. Die Schwärzung des Tyrosins erfolgt also nicht durch successive Einw. der beiden l. Fermente, sondern allein durch die Tyrosinase. — Die Lakkase ist also nicht das einzige l. Ferment, sondern nur ein Typus einer Reihe analoger Substanzen, welche mit dem allgemeinen Namen Oxydase bezeichnet werden sollen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1215—17. [26/5*.].) HESSE.

W. J. Sykes und **C. A. Mitchell**, *Bestimmung der diastatischen Kraft von Malz etc.* Nach einer kritischen Besprechung der Verff. von KJELDAHL und C. J. LINTNER geben Vff. folgendes kombinierte Verf. an: Die l. Stärke, Malzextrakt und Diastaselsg. werden wie üblich bereitet nach den Angaben KJELDAHL's u. LINTNER's. In eine 200 ccm-Flasche mit weitem Hals giebt man 100 ccm l. Stärkelsg., 1 ccm Malzextrakt, schüttelt die Lsg. gut durch und läſst 1 Stde. bei F. 70° stehen; alsdann setzt man 50 ccm FEHLING'scher Lsg. zu, bedeckt die Mündung des Kolbens mit einem Uhrglas und erhitzt auf dem Drahtnetz auf 98°. Alsdann löscht man die Flamme und setzt den Kolben 7 Min. lang in sd. W. Unter diesen Umständen erhält man gleiche Versuchsbedingungen wie nach dem Probierrohrverf. LINTNER's. Der Cu_2O-Nd. wird im SOXHLET-Filterröhrchen gesammelt, mit H reduziert u. Cu gewogen. Das Gewicht des Cu dividiert durch 0,438 und mit 100 multipliziert, ergiebt die diastatische Kraft. Die Belege weisen eine relativ gute Übereinstimmung mit den nach LINTNER erhaltenen Werten auf. Das Malzextrakt kann schon nach

6 Stdn. filtriert werden u. liefert am nächsten Tage noch nahezu dieselben Werte nach LINTNER's und der Vff. Methode, so daſs es nicht nötig erscheint, die Bestimmung in einem Zuge durchzuführen. (Analyst **21.** 122—27. Mai. [4/3.*] London.) HEFELM.

Ph. Biourge, *Untersuchungen über die alkoholische Gärung.* Die Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, welchen Einfluſs die Konzentration der Nährmedien u., bei gleicher Konzentration, die Verwendung der verschiedenen im Brauereigewerbe gebräuchlichen Hefearten auf die Menge der gebildeten flüchtigen Fettss. ausübt. Vf. kommt zu folgenden Schluſsfolgerungen: Die Menge der bei der alkoh. Gärung durch die verschiedensten Hefearten gebildeten flüchtigen SS. ist unabhängig von der Menge des gebildeten A. (Sie ist Null bei der Gärung durch mucor racemosus.) Die Konz. der Gärfl. übt keinen merkbaren Einfluſs auf die Produktion der flüchtigen Säuren aus. Die Menge letzterer wächst proportional der Dauer der Gärung — bei übrigens gleichen Bedingungen. Man kann also diese SS. als Produkte der Dessassimilation der Hefezellen betrachten u. nicht als direktes Resultat der Zuckerspaltung. Die im Verhältnis groſse Säuremenge, welche die Hefe bei der Destillation liefert, beweise die Richtigkeit dieser Annahme. (La Cellule **11.** Heft 1; Hyg. Rundschau **6.** 219—20.) PROSKAUER.

Hermann Strauss, *Über die Entstehung von Schwefelwasserstoff und Indol im menschl. Magen durch bakterielle Eiweiſszersetzung.* Vf. hat aus dem Mageninhalt eines an bestimmter Art Verdauungsbeschwerden und an Darmstenose leidenden Patienten Kolonien von Bakterien gezüchtet, welche der Bacterium coli-Gruppe angehörten u. im stande waren, Eiweiſslsgg. unter Bildung von H_2S und Indol zu zersetzen. Der die H_2S-Bildung zeigende Mageninhalt hatte eine geringe D. und enthielt nicht in Betracht kommende Mengen von Zucker; er glich einer Albumosesalzlsg., von welcher bakteriolog. Unterss. ergeben haben, daſs sie den besten Nährboden für die fäulnisentwickelnde Funktion von Bakterien darstellt. Vf. stellt auf Grund eines Befundes, bei dem die H_2S-Bildung im Magen verschwunden u. eine vorwiegend CO_2 liefernde Gärung eingetreten war, als Traubenzucker gegeben wurde, den Satz auf, daſs die H_2S-Gärung im Magen besonders leicht da aufkommen wird, wo wenig oder kein saccharifiziertes Kohlehydrat vorhanden ist. H-Entw. kann dabei als begünstigendes Moment noch mitwirken.

Vf. weist noch auf eine andere Art der Eiweiſszersetzung im Magen hin, die ohne H_2S-Entw., aber mit stark nach Käse riechendem, stinkendem Geruche einhergeht. Er konnte diese Form in drei Fällen beobachten, bei welchen die Obduktion ein Ulcus der Hinterwand mit freiliegendem Pankreas ergab. Es ist möglich, daſs diese Form der Zers., die mit Leucin- und Tyrosinbildung einhergeht, durch eine im Magen durch Zufluſs von Pankreassekret stattfindende Pankreasverdauung produziert wird. (Berl. klin. Wchschr. **33.** 385—89. [9/1.*] Gesellsch. der Charitéärzte Berlin. III. Med. Klin.) PROSKAUER.

P. Miquel u. **E. Lattraye**, *Über die Widerstandsfähigkeit von Bakteriensporen gegenüber der gleichmäſsigen feuchten Hitze und Temperaturen über 100°.* Es ist bereits vielfach darauf hingewiesen, daſs es gewisse Substanzen giebt, die sich durch einmaliges, selbst länger andauerndes Kochen nicht sterilisieren lassen. So z. B. enthält Heu und Gartenerde Sporen, welche die Siedehitze des W. mehrere Stunden lang ertragen. Vff. teilen Verss. mit, die in erster Linie im Interesse einer zweckmäſsigen Handhabung der mit gespanntem Dampf arbeitenden Desinfektoren in Paris ausgeführt wurden, die aber in ihren Resultaten, insbesondere für die Sterilisationstechnik, weitere Bedeutung beanspruchen. Als Untersuchungsmaterial diente ein Gemisch von verschiedenen Rassen des Heubacillus in Bouillon, Heuw. oder Gelatine. Die Vff. resumieren die Resultate ihrer Verss. dahin, daſs die Anwendung von 100°C., einige Fälle ausgenommen, keine Sicherheit bietet, um Nährmedien oder andere Fll., die Keime

aus der Luft, Boden oder W. enthalten, zu sterilisieren, wenn man diese Temperatur nicht fünf Stunden oder noch länger einwirken läfst. Meistens wird man sich, da eine so lange dauernde Dampfsterilisation viele Nährmedien verändert, der Sterilisation auf kaltem Wege mittels Porzellankerzen (Filtration) bedienen müssen, oder einer Temperatur von 110° C., die auf die zu sterilisierenden Objekte $^1/_4$ Stde. einzuwirken hat. Eine kurze Zeit dauernde Einw. feuchter Dämpfe von 110° verändert z. B. die Nährgelatine nur sehr wenig, ebenso die übrigen Substrate, falls diese nicht Substanzen enthalten, welche sich bei der genannten Temperatur verändern. Die Methode der diskontinuierlichen Sterilisation beruht auf einer nicht ganz richtigen theoretischen Voraussetzung, denn man braucht nach diesem Verfahren zur Sterilisation der verschiedenen Nährböden ungefähr dieselbe Zeit, welche notwendig wäre, um die betreffenden Medien auf einmal zu entkeimen. Wenn die Methode sogar bei 80°, 70° und 60° manchmal gute Dienste leistet, so liegt dies daran, dafs die behandelten Medien keine widerstandsfähigen Sporen enthalten.

Bei der Desinfektion von Gegenständen mit gespannten Dämpfen empfiehlt es sich, die Dauer der Einw. auf 20 Min. zu bemessen und 110° C. um ein geringes zu überschreiten. Die mit gespannten Dämpfen arbeitenden Desinfektionsapp. sind also die einzigen, welche eine vollständige Abtötung der Bakterien ermöglichen, und auf eine solche müsse unter allen Umständen gedrungen werden, zumal noch nicht alle pathogenen Keime bekannt sind, u. darunter sich noch einige Sporen befinden könnten, welche einer Einw. von Wasserdampf von 100° 1—2 Stdn. lang erfolgreich zu widerstehen vermögen. (Ann. de Micrograph. **7**. 110. 158. 205; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **19**. [Abtlg. I.] 360—62.) PROSKAUER.

Alb. Klöcker u. **H. Schiönning**, *Experimentelle Untersuchungen über die vermeintliche Umbildung verschiedener Schimmelpilze in Saccharomyceten.* II. Mittlg. (**96**. I. 451). In ihrer ersten Mitteilung haben Vff. berichtet, dafs die Züchtung des Asperg. Oryzae unter den von TALKAMINE, JUHLER und JÖRGENSEN angegebenen Bedingungen eine Hefezellenbildung nicht hervorrief; SOREL konnte später eine Umbildung der Konidien des genannten Pilzes in Saccharomyceszellen ebenfalls nicht bestätigen, meint dagegen gesehen zu haben, dafs das Mycelium des Asp. Oryzae sich teile u. dadurch Hefezellen bilde, was er durch Aussaat von Konidien des Pilzes in einem 0,003% HF enthaltenden Malzaufgufs erreicht haben will. Vff. haben SOREL's Verss. genau wiederholt, indem sie seinem Verf. folgten, doch haben sie eine Reinkultur des typischen Asperg. Oryzae angewendet. Das Resultat war, dafs in keinem Falle weder eine Entw. von Hefezellen, noch eine Gärung eintrat. Des weiteren haben Vff. auch Verss. über die Umbildung dematiumähnlicher Pilze in Saccharomyces nach den Angaben JÖRGENSEN's angestellt. Trotz der sorgfältigsten Beobachtungen an verschiedenen Früchten u. unter den mannigfachsten Bedingungen konnten Vff. nicht das von JÖRGENSEN erzielte Resultat erlangen, weshalb sie „die Mitteilungen ALFRED JÖRGENSEN's über die Entw. von Saccharomyceszellen aus dematiumähnlichen Pilzen für unrichtig“ erklären. Auch die in JÖRGENSEN's letzter Mitteilung (**96**. I. 1009) angegebene endogene Zellenbildung eines oidiumartigen Schimmelpilzes konnten Vff. niemals beobachten. Indessen hat JÖRGENSEN selbst in einer Nachschrift zu seiner u. a. auch in der „Zymotechnisk Tidsskrift“ (1896. Nr. 1) veröffentlichten Arbeit zugegeben, „dafs er keine Methode zur Entw. von Saccharomyceszellen, weder aus Aspergillus, noch aus Dematium u. ähnlichen Pilzen hat, u. dafs die Umbildung von Schimmelpilzen in Saccharomyces, die er beobachtet zu haben meint, nur Zufälligkeiten, über welche man noch nicht klar ist, beigemessen werden mufs“. Aus den verschiedenen Mitteilungen JÖRGENSEN's geht hervor, dafs er das Hauptgewicht auf die mkr. Unters. und die Kombination gelegt habe, also nicht auf das entscheidende Experiment mit der absoluten Reinkultur. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II.] 185 bis 193. [März]. Carlsberg-Lab.) PROSKAUER.

J. Schirokikh, *Über einen neuen Salpeter zerstörenden Bacillus*. AEBI hat aus Pferdemist Bakterien isoliert, denen die darin stattfindenden Denitrifikationsprozesse zugeschrieben werden müssen. Die eine dieser Bacillenarten, die Gelatine nicht verflüssigt u. KNO_3 weniger energisch zers., als ein zweiter Bacillus, der Gelatine verflüssigt u. die Nitrate des Pferdemistes intensiv beeinflufst, ist wohl nach Vf. mit dem von BURRI und STUTZER beschriebenen Bacillus identisch (**95**. II. 571). Vf. beschreibt die zweite Bacillenart in vorliegender Abhandlung. Der Bacillus besitzt abgerundete Ecken ohne Vakuolen und Kapseln, reiht sich meist in viergliederigen Ketten an, ist beweglich, wächst obligat aërob, auf Gelatineplatten nicht sehr schnell, verflüssigt diese, wobei die Kolonien nach zwei Tagen gelappt aussehen, u. ihre Verflüssigungsstelle mit einer blauen Fl. ausgefüllt ist, in der gelbe Körnchen schwimmen. KNO_3-haltige Gelatine ist ein besserer Nährboden, als die KNO_3-freie, ebenso sind Agarböden und Brüttemperatur für ihn geeigneter; die Agarkolonien haben anfangs die Gestalt von Schneekrystallen, später werden sie rund, grofskörnig und gelb, während der Nährboden gelbbraun wird. Auf Kartoffeln entstehen faltige, fadenziehende, leicht braune Rasen, auf Bouillon nach 48 Stunden eine weifse, sich faltende Haut, während die übrige Fl. getrübt ist; später tritt als Charakteristikum eine intensive Gelbfärbung der obersten Bouillonschichten auf. Milch wird schnell peptonisiert. Der Bacillus bildet reichlich Sporen; 2,5 g KNO_3 in 1 l Bouillon wurde von ihm in 5–8 Tagen bei einer Temperatur von 30—35° C. zersetzt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II.] 204—7. [Febr.] Bern. Bakter. Inst.) PROSKAUER.

H. Weigmann, *Über den gegenwärtigen Stand der bakteriologischen Forschung auf milchwirtschaftlichem Gebiete*. Vf. giebt in seinem Vortrage einen Gesamtüberblick über das bakteriologische Wissen von der Milchgewinnung an bis zur Käsereifung. Die Frage, ob die Milch an und für sich immer bakterienfrei ist, oder ob dieselbe schon gleich bei ihrer Bildung im Drüsenbläschen des Euters Mikroorganismen enthält, beantwortet derselbe dahin, dafs man nach den heutigen Erfahrungen annehmen müsse, eine Allgemeinerkrankung eines weiblichen Säugetieres könne einen Übergang von Bakterien aus dem Blute in die Milch desselben wohl zur Folge haben, und zwar sicher dann, wenn die Erkrankung des Tieres bereits weiter fortgeschritten und somit vermutlich eine teilweise Zerstörung der Gefäfswände erfolgt ist. Zugleich hat sich die Annahme, dafs frische ungekochte und noch nicht infizierte Milch bakterientötende Eigenschaften habe, als irrtümlich erwiesen. Diese beiden Ergebnisse führen uns die Gefährlichkeit des Genusses roher Milch klar vor Augen. Sieht man von kranken Tieren ab, so enthält die Milch, sowie sie von der Drüse selbst abgesondert wird, keine Keime, und sie kann, unter besonderen Vorsichtsmafsregeln gewonnen, sogar lange Zeit aufbewahrt werden, ohne dafs sie irgendwelche Zersetzungen erleidet. Aber bereits in der Milchcysterne und noch mehr in den Milchstrichen erfährt die Milch eine Infektion, weil, wie KITT gezeigt hat, infolge der Verunreinigungen der Zitzenausgänge Bakterien in den Kanälen aufwärts und allmählich auch in die Milchcysterne dringen. Die aus dem Euter einer gesunden Kuh ermolkene Milch ist also nicht keimfrei, sie wird es erst, wenn die in den Höhlungen des Euters befindliche Milch entfernt ist, die Höhlungen durch die nachfolgende Milch gewissermafsen ausgewaschen sind, und erst die frisch aus den Drüsenbläschen rinnende Milch ermolken ist.

Die hauptsächlichsten Verunreinigungen und damit die Hauptmenge an Mikroorganismen nimmt aber die Milch aufserhalb des Euters auf. Vf. erwähnt die Verss. von BOLLEY und HALL auf der Versuchsstation Fargo in Nord-Dakota, durch die über die Bakterienflora der Milch mehrerer Kühe bei gleicher Stallhaltung während längerer Dauer Aufklärung gewonnen werden sollte (**96**. I. 455), ferner diejenigen von WÜTHRICH u. FREUDENREICH (**96**. I. 452), sowie eigene Verss. über den Einflufs des

Futters auf die Pilzflora der Milch. Letztere stimmen in den Resultaten fast mit denen von Bolley und Hall überein, indem sie zeigten, daſs bei gleicher Fütterung und Stallhaltung die bakteriologische Zus. des Kotes, wenn auch nicht völlig gleich, so doch sehr ähnlich ist. Unter anderen wurde fast recht regelmäſsig die gleiche Spezies von Anaëroben u. verflüssigenden Bakterien gefunden. Unter den gegebenen Verhältnissen hatte die Kornschlempefütterung einen Einfluſs auf die Bakterienflora der gleichzeitig ermolkenen Milch nicht ausgeübt, wogegen ein solcher Einfluſs in mehr oder minderem Grade für den Kot der Tiere bestand. Die Rübenfütterung hatte eine bedeutend gröſsere Anzahl von Bakterien im Kote der Tiere zur Folge, als die Fütterung des gewöhnlichen Trockenfutters. Der Kot der mit viel Steckrüben gefütterten Tiere bestand fast nur aus einer dem Bakt. coli ähnlichen Art.

Weiter kommt Vf. zu der Behandlung der Milch nach dem Melken, wobei derselbe auf die Erscheinung des sog. „Stickigwerdens der Milch" näher eingeht, welche man auf die Wirkung von Anaëroben zurückführen kann. Da diese nur bei Abwesenheit von Luft gedeihen, so wird man den Fehler durch Lüften der noch warmen Milch, wobei die das anaërobe Wachstum fördernden Gase H und N entfernt werden, vermeiden. Dann geht Verfasser zu anderen Milchfehlern, den Butter- und Käsefehlern über, wobei den Säuerungsbakterien eine längere Besprechung gewidmet wird, und führt die Fortschritte auf dem Gebiete des Pasteurisierens und Sterilisierens an. Den Schluſs des Vortrages bildet ein Bericht über die die Käsereifung betreffenden Abhandlungen von Adametz, Duclaux, Freudenreich, Henrici und von den Versuchen, die Vf. selbst angestellt hat. (Milch-Ztg. **25**. 147—50. 163—66. [18/2.*] Vortrag. Milchwirtsch. Ver. Berlin.) Proskauer.

H. Weigmann, *Über den jetzigen Stand der bakteriologischen Forschung auf dem Gebiete des Käsereifungsprozesses.* Anknüpfend an die von Freudenreich gemachten Mitteilungen über obigen Gegenstand (**96**. I. 451), denen zu Folge die Käsereifung im wesentlichen durch die Ggw. von anaëroben Bakterien veranlasst ist, publiziert Vf. seine eigenen Beobachtungen über diesen Gegenstand. In einer auf 55° C. erhitzten Milch fand Vf. einen Kokkus fast als Reinkultur, der nach 5—6tägigem Wachstum in Milch die Eiweisstoffe peptonisierte, ohne vorher eine labähnliche Gerinnung zu verursachen; hierbei nahm die Milch einen aromatisch käseartigen Geruch an. Ein Käsereifungsvers. mit diesem Coccus führte zu einem günstigen Resultat. Andere aus unvollkommen sterilisierter Milch isolierte, peptonisierende Bakterien ergaben nicht immer das Gleiche. Die vom Vf. früher beschriebenen *Aromabakterien* aus sog. „holländischer langer Wey" isoliert, scheinen durch Symbiose oder Metabiose beim Käsereifungsprozeſs zu wirken. Diese u. noch mehrere andere Erfahrungen führen Vf. zu dem Schlusse, daſs es zwei Bakterienarten giebt, welche einem Käse, einerlei auf welche Weise er hergestellt ist, den Geschmack u. Geruch einer fremden Käsesorte zu verleihen vermögen. Beide Bakterienarten verflüssigen die Gelatine u. peptonisieren die Käsemasse bezüglich das Kaseïn der Milch direkt. Da sie beide Milchbewohner sind und in den Käsen, die mit ihrer Hilfe hergestellt wurden, nicht zu Grunde gingen, sondern in ihnen die bekannte spezifische Wirkung hervorriefen, so müssen sie wohl als Käsebakterien, d. h. als Bakterien, die bei der Käsereifung mitwirken, angesehen werden. Die zweite Schluſsfolgerung wäre dann die, daſs es Bakterien giebt, welche zugleich mit der Eigenschaft, Parakaseïn oder Kaseïn direkt zu peptonisieren, auch diejenige besitzen, für sich allein oder zusammen mit anderen einen spezifischen Käsegeruch und -geschmack zu verursachen, und die somit einem mit ihnen hergestellten Käse einen bestimmten Charakter verleihen.

Aus den Erwägungen über den Einfluſs der Fabrikationsweise auf den Charakter der Käsereifung, resp. den Geschmack des reifen Käses muſs gefolgert werden: 1. daſs in jeder Milch Casease- und auch eigentliche Käsebakterien oder -pilze vorhanden

sein müssen; 2. dafs es also Käsepilze verschiedener Art und Gattung geben mufs, welche entweder allgemein verbreitet oder seltener sind; 3. dafs es aufserdem Bakterien u. Pilze geben mufs, welche einen spezif. Käsegeschmack für sich allein oder in Verb. mit anderen erzeugen. Von solchen Arten mit der gleichen Eigenschaft, als der Bildung von Käsegeruch und -geschmack, ist bekanntlich ebenfalls eine ganze Reihe von Duclaux, Adametz, Freudenreich, Henrici u. a. gefunden worden. Vf. unterscheidet demnach zwischen Käsebakterien und -pilzen, d. s. peptonisierende Organismen; — Käsepilze = Caseasepilze mit der Wirkung auf Caseïn, resp. Paracaseïn, Ursache des käseartigen Geruches und Geschmackes; — Käsepilze mit spezif. Käsecharakter = Käsebakterien und -pilze, welche einen feineren (etwa Emmenthalerkäse-) Geruch oder auch einen intensiveren, mehr fauligen Käsegeruch verursachen, wie die vom Vf. beschriebenen Bakterien des Backsteinkäsegeruches oder Penic. glaucum; — aromatische Stoffe erzeugende Bakterien und Pilze = Bakterien der verschiedensten sonstigen Wirkungen, welche die Eigentümlichkeit besitzen, fruchtesterartige oder überhaupt aromatische Stoffe zu erzeugen, — einzelne vielleicht mit der Fähigkeit, in Verb. mit anderen Pilzen käseartig aromatisch-riechende Substanzen zu bilden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2.** [Abtlg. II.] 150—56. 207—12. Kiel.)

Proskauer.

R. Burri und **A. Stutzer,** *Zur Frage der Nitrifikation im Erdboden.* (Schlufs zu **96.** I. 1011.) In sämtlichen Kulturen, in denen Ammoniaksalz zu Nitrit oxydiert wurde, fand sich ein kokkenähnlicher Organismus, welcher mit der von Winogradsky beschriebenen Nitrosomas europaea grofse Ähnlichkeit hat. Wie die letztere, so hatten auch die von Vff. beobachteten Organismen die Eigentümlichkeit, in mineralischer Nährlsg. in zooglöenartigen Verbänden zu vegetieren (**95.** II. 571). Während aber Winogradsky ein zeitweises Ausschwärmen der die Zoogl̈öa zusammensetzenden Elemente konstatieren konnte, ist es den Vff. nicht gelungen, ihre kokkenähnlichen Organismen in Bewegung zu sehen. Infolge dessen sind alle Verss., mittels Kieselsäureplatten einen Nitrit bildenden Organismus rein zu züchten, mifslungen; es fehlte an der Grundbedingung, die eine räumliche Trennung und nachherige Fixierung der Keime im Nährsubstrat verlangt.

So weit sich aus den mit unreinen Kulturen in mineralischer Nährlösung angestellten vergleichenden Versuchen über die oxydierende Kraft von Nitritbildnern verschiedener Herkunft Schlüsse ziehen lassen, sprechen diese gegen das Vorhandensein wesentlicher Differenzen in der Leistungsfähigkeit der unters. Nitritbildner, von denen fünf aus Deutschland und einer aus Afrika stammten. Ein Nitrat bildender Organismus konnte aus einer von Northeim stammenden Erdprobe isoliert werden, der identisch mit dem von Winogradsky aus Quitoerde gezüchteten ist. Dieser Nitratbildner gedeiht auch auf organischen Nährböden, z. B. Nährgelatine, wobei aber kein Nitrit oxydiert wird. Nach Rückimpfung auf Mineralnährböden scheint das oxydierende Vermögen dem Organismus meist abhanden gekommen zu sein, nur in einzelnen Fällen liefs sich von neuem Nitratbildung erzielen. Vergleichende Verss. mit nicht vollständig reinen Nitratbildnerkulturen, die mit Erde aus verschiedenen Gegenden Deutschlands angelegt waren, ergaben keine wesentlichen Differenzen in bezug auf physiologische Leistungsfähigkeit der einzelnen. Kulturen schliefslich, welche den Nitrit- und Nitratbildner gleichzeitig enthielten, liefsen sich durch geeignete Zufuhr der N-haltigen Salze dahin bringen, dafs sie in denselben der Vorgang der Nitrifikation in gleicher Weise, wie im Erdboden vollzogen, d. h. dafs Ammoniaksalze ohne nachweisbare Nitritbildung scheinbar direkt in Nitrate von ihnen übergeführt wurden. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **2.** [Abtlg. II.] 196—204. Landw. Vers.-Stat. Bonn.)

Proskauer.

F. A. F. C. Went, *Die Schwefelkohlenstoffbildung durch Schizophyllum lobatum.* Vf. bemerkte einen an CS_2 erinnernden Geruch, als er die fragliche, auf Java sehr

verbreitete Schizophyllumart auf Zuckerrohrstengeln in Glasdosen kultivierte, beim Öffnen der letzteren. Desgleichen bei der Reinzüchtung auf Zuckerpeptonagar. Zum chemischen Nachweis des CS_2 wurde der Pilz in einer Kulturfl. gezüchtet und nach einiger Zeit die Fl. abdestilliert, bis der CS_2 ausgetrieben war. Das in alkoh. Kalilauge aufgefangene Destillat wurde mit Essigs. neutralisiert und mit etwas Kupfersulfatlsg. versetzt. Der entstehende zeisiggelbe Nd. von Xanthogens. Kupfer bewies die Ggw. von CS_2, war jedoch für die Wägung zu gering, da bei der in den Tropen herrschenden Temperatur ein grofser Teil des entstandenen CS_2 verdunstete. Vf. verschlofs deshalb die für die Kulturen verwendeten Glaskolben mit doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch welche mit Wattepfropfen versehene Glasröhren gingen. Die eine mündete in alkoh. Kalilauge, während die andere mit einem Hahn verschlossen war, der von Zeit zu Zeit geöffnet wurde, um einen Luftstrom durchzuleiten, der den event. verdunsteten CS_2 in die alkoh. Kalilsg. führen konnte. Eine Kultur in 250 ccm einer Lsg., enthaltend 5% Dextrose und 0,5% Pepton, lieferte in 10 Tagen 13 mg CS_2. Je 100 ccm Zuckerrohrsaft, mit 0,5% Pepton versetzt u. mit etwas Mycel von Schizophyllum beschickt, lieferten nach 18 Tagen 7, 2, 1,1 mg CS_2. In 100 ccm einer Kulturfl., welche 5% Glucose u. 0,5% Pepton enthielt, wurden in 8 Tagen 3 mg CS_2 gebildet, in einem anderen Falle nach 16 Tagen 3 mg CS_2. Die Menge des gebildeten CS_2 wechselt also sehr. In den von Sporen angelegten Kulturen trat immer CS_2 auf. Wurde aber von diesen Kulturen Mycel auf frischen Agar übergeimpft u. dies während einiger Monate fortgesetzt, so ging die Bildung von CS_2 ganz oder fast ganz verloren. Letztere scheint abhängig zu sein von dem Vorhandensein eigentümlicher, kurzer Seitenzweige des Mycels, welche, in Luft untersucht, an ihrer Spitze einen Tropfen einer stark lichtbrechenden Fl. zeigen, der in W. augenblicklich zerfliefst. Vf. hält den CS_2 für ein durch diese „Drüsen" ausgeschiedenes Exkretionsprod. beim Stoffwechsel. Verss. im Wasserstoffstrome zeigten, dafs CS_2 auch bei Abwesenheit von O gebildet wurde. Aus welchen Schwefelverbb. der CS_2 gebildet wird, konnte Vf. infolge des Schwankens in der Ausbeute nicht feststellen. Als Stickstoffnahrung kann am besten Pepton, darauf Asparagin benutzt werden. Nitrate oder Ammoniumsalze üben keine Wirkung aus, Nitrite wirken giftig. Aufser CS_2 entsteht, nach dem Geruch zu urteilen, ein scatolähnlicher Stoff in den Kulturen von Schizophyllum lobatum. Wahrscheinlich ruft dasselbe in zuckerhaltigen Fll. bei Abwesenheit von Luft Alkoholgärung hervor, bei Ggw. von O ebenfalls, aber in weit geringerem Mafse. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **14.** 158—63. 27/5. [18/4.] Kagok-Tegal. Java.) HAEFCKE.

R. Pfeiffer und **Vagedes**, *Beitrag zur Differentialdiagnose der Choleravibrionen mit Hilfe der spezifischen Cholerantikörper.* Neben der Wirkung des choleraimmunen Serums, die Cholerabacillen im Tierkörper aufzulösen, hat PFEIFFER noch beobachtet, dafs dieses Serum eine schwache Entwickelungshemmung auf Choleravibrionen im Reagensglase ausübt, die ebenfalls spezifischer Natur sein müsse. Vff. zeigen nun, dafs Verdünnungen von hochimmunem Serum mit Bouillon (1 : 50), in welcher Verdünnung gewöhnliches Serum keine Einw. mehr auf Bakterien zeigt, nach Einsaat von Choleravibrionen diese unbeweglich machen u. zu Haufen zusammenballen. Die Bakterien bleiben dabei morphologisch unverändert, insbesondere bemerkt man an ihnen keine Spur von Quellung. Werden hängende Tropfen aus der infizierten Serumbouillon 24 Stdn. hindurch der Bruttemperatur belassen, so findet man eine Vermehrung der Vibrionen, als Beweis dafür, dafs die entwickelungshemmende Wrkg. des Serums gröfstenteils überwunden war. Nur Choleravibrionen werden von dem Choleraserum unter obiger Bedingung beeinflufst, alle anderen Vibrionenarten nicht. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **19.** [Abtlg. I.] 385—87. Inst. f. Infektionskr. Berlin.) PROSK.

F. F. Wesbrook, *Vergleichende Untersuchungen über die Virulenz aërober und*

anaërober Cholerakulturen. Die mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigten, dafs Cholerakulturen, die mit dem Sauerstoff der Luft in freie Berührung traten, eine höhere Virulenz besafsen, als streng anaërob gezüchtete Kulturen. Dies traf für junge und alte Kulturen zu, gleichgültig, auf welchem Substrat sie gezüchtet waren. (Hyg. Rundsch. **6**. 241—47.) PROSKAUER.

Claudio Fermi und **Angelo Salto,** *Über die Immunität gegen Cholera.* Vff. suchten die Gründe zu ermitteln, weshalb der KOCH'sche Vibrio im Darme verschiedener gegen die Cholera immuner Tiere nicht zu leben vermag, während er im Darm des Menschen üppig gedeiht. Hierbei wurden folgende Gesichtspunkte beachtet: 1. Die Rk. des Darminhaltes, 2. die Stoffe, die den Darminhalt zusammensetzen, 3. die Darmatmosphäre, 4. die Darmflora und 5. die Darmschleimhaut. Zu Punkt 1 wurde festgestellt, dafs die Rk. des Darminhaltes bei den verschiedenen Tierspezies (Hund, Meerschweinchen, Kaninchen und Menschen) sehr verschieden ist, dafs dieselbe aber auch bei den verschiedenen Individuen der gleichen Spezies wechselt. Überdies stand die bedeutendere oder geringere Entw. der verschiedenen Vibrionen in keinem beständigen Verhältnis zur Rk. Im Darminhalt des Menschen war stets das üppigste Wachstum zu bemerken. Im allgemeinen kann man die Rk. des Darminhaltes jedoch als die hindernde Wirkung auf die Entw. der Vibrionen ansehen. Es befindet sich ferner im Darminhalt des Menschen und der gegen die Cholera widerstandsfähigen Tiere ein besonderer Stoff, der auf das Wachstum der Choleravibrionen gleichfalls hemmend einwirkt. Ein Einflufs der Darmatmosphäre war nicht zu konstatieren.

Was schliefslich die Darmflora anbetrifft, so zeigte es sich, dafs der aus dem menschlichen Darm gezüchtete Bac. coli nicht nur eine schwächere antagonistische Wirkung dem KOCH'schen Vibrio gegenüber besafs, sondern auch eine geringere Entwickelungsgeschwindigkeit u. Widerstandskraft gegen die Cholerabacillen, als das Bakt. coli der Tiere. Die Darmflora der säugenden Kaninchen zeigte sich von nicht schwächerer Wirkungskraft auf die Choleravibrionen, als diejenige erwachsener Tiere, so dafs man die Empfindlichkeit der ersteren für Cholera, wie sie METSCHNIKOFF herleitete, nicht dadurch begründen kann.

Von anderen Resultaten sei noch erwähnt, dafs das Bakt. coli des Menschen, säugender wie erwachsener Kaninchen, des Huhnes sich dem Amygdalin gegenüber fast immer aktiv erwies, wogegen das Bakt. coli des Hundes und Meerschweinchens nicht immer (zweimal unter 10 Verss.) ein positives Resultat lieferte. Je gröfser die Virulenz des Bakt. coli, um so schwächer ist meistens seine Wirkung auf Amygdalin; so wurde durch Bakt. coli, dessen Virulenz durch Züchten auf filtrierten Cholerabouillonkulturen oder durch mehrmalige Impfung in das Peritoneum des Meerschweinchens geschwächt wurde, das Amygdalin zersetzt, dagegen nicht durch Bakt. coli, welches man von Individuen mit Cholera nostras, Typhus und Dyssenterie gewonnen hatte. Man weifs übrigens, dafs, je stärker die pathogenen Eigenschaften eines Mikroben sind, desto geringer seine saprophytischen Wirkungen, z. B. das Gärungsvermögen, werden. Es besteht kein Verhältnis zwischen der antagonistischen u. der gärenden Wirkung, denn die letztere, so weit sie auf die Zerlegung des Amygdalins Bezug hat, kommt sowohl bei der Menschen- wie bei der Tierflora vor; das zwei Monate lang mit dem Choleravibrio zusammen gebliebene Bakt. coli behielt seine Wirkung auf Amygdalin bei, ebenso wie das 2 Monate auf Agar u. flüssigem Nährboden bei 20° u. 37° gezüchtete Colibakterium. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. [Abtlg. I.] 525—36. Hyg. Inst. Rom.) PROSKAUER.

Max Gruber, *Theorie der aktiven und passiven Immunität gegen Cholera, Typhus und verwandte Krankheitsprozesse.* In Gemeinschaft mit HERBERT E. DURHAM ausgeführte Verss. führten zu dem Resultate, dafs durch die intraperitoneale Einver-

leibung der vollkommen oder nahezu ungiftigen, durch Chlf. oder Erhitzen auf 60° abgetöteten Vegetationen des Vibrio der Cholera- u. anderer Vibrioarten, des Typhus- und Colibakteriums sich hochgradige u. langdauernde Immunität der Meerschweinchen erzielen läſst, wobei sich die abgetöteten Bakterienleiber selbst nicht giftig zeigten; die immunisierenden Leibesbestandteile der Bakterien sind von den Bakteriengiften verschieden. Die auf diesem Wege erzielte Immunität ist eine Infektions-, aber keine Giftfestigkeit. Der Untergang der Bakterien im aktiv immunisierten Tiere, sowie im passiv durch das Serum von Immuntieren geschützten Tierkörper erfolgt, wie R. PFEIFFER richtig erkannt hat, unter dem Einfluſs der Körpersäfte; die polynukleären Phagocyten spielen dabei nur eine wenig bedeutende Rolle. Im Blute und in den Säften der immunisierten Tiere sind die „Antikörper" fertig vorhanden; sie wirken unmittelbar genau so im aktiv und passiv immunisierten Tiere, wie auſserhalb des tierischen Leibes auf die Bakterien ein. Im passiv immunisierten Tiere, findet keinerlei reaktive Umgestaltung der Antikörper statt. Die „Antikörper", die charakteristischen Bestandteile des Blutes und der Körpersäfte der immunisierten Tiere haben unmittelbar mit der Abtötung der Bakterien nichts zu thun; letztere erfolgt durch die in den Körpersäften stets vorhandenen, nicht spezifischen Schutzstoffe, die Alexine BUCHNER's. Die wesentliche Wirkung der Antikörper der Säfte der immunisierten Tiere besteht darin, daſs sie die Hüllen der Bakterienleiber zum Verquellen bringen, wobei die Bakterienleiber klebrig werden, zusammenballen und ihre Eigenbewegung verlieren. Wegen dieser Wirkung, die von PFEIFFER übersehen sein soll, nennt Vf. die Antikörper *„Glabrificine"* (Klebrigmacher). Dadurch, daſs die Glabrificine die Kultur der Bakterien zum Verquellen bringen, machen sie das Bakterienprotoplasma den Alexinen zugänglich, wodurch der Tod der Bakterien herbeigeführt wird, ein Prozeſs, welcher innerhalb und auſserhalb des Körpers in gleicher Weise vor sich geht, wenn die Bakterien mit den Glabrificinen und Alexinen gleichzeitig zusammengebracht werden. Solche Glabrificine konnte Vf. noch 13 Monate nach der letzten Immunisierung in den betreffenden Tieren nachweisen.

Die Glabrificine sind spezifisch verschieden, jeder Bakterienart entspricht ein spezifisches Glabrificin, ihre Wirkung ist aber keine spezifisch abgegrenzte, sondern nur eine graduell abgestufte, so daſs jedes Glabrificin gegen die eigene Art am stärksten wirkt. Auf andere Bakterienarten ist die Wirkung um so stärker, je näher verwandt die betreffende Art ist. PFEIFFER's gegenteilige Behauptung von strenger Spezifität der Wirkung nennt Vf. eine Übertreibung (aus welchem Ausspruch wohl geschlossen werden kann, daſs dem Vf. die PFEIFFER'sche Rk. innerhalb des Tierkörpers nicht gelungen sein mag, während sie alle Beobachter bisher bestätigt fanden). Die Glabrificine sind nach Vf. sicher Abkömmlinge von Leibesbestandteilen der Bakterien (spezifischer Proteïne?), werden jedoch erst im immunisierten Tier durch Umwandlung (Verbindung mit Bestandteilen des infizierten Organismus?) erzielt. Der Ort ihrer Erzeugung sind vielleicht die Makrophagen, welche sich schlieſslich der mit den Bakterienprodd. beladenen polynukleären Leukocyten bemächtigen. Das Gesagte bezieht sich nur auf Cholera, Typhus und verwandte Prozesse, bei Diphtherie- und Tetanusimmunität scheinen andere Verhältnisse vorzuliegen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **19.** [Abtlg. I.] 579—81. und Münch. Med. W. 1896. 206. Wien.)

PROSKAUER.

R. Pfeiffer, *Mitteilungen über einige Beziehungen der spezifischen Antikörper bei Cholera und Typhus zu den spezifischen Bakterien.* Die Choleravibrionen zerstören, wenn sie in Bouillonverdünnungen des Serum von gegen Cholera immunisierter Tiere wachsen, die darin enthaltenen Choleraantikörper; andere Vibrionen dagegen wachsen in diesen Serumbouillongemischen, ohne die Antikörper direkt anzugreifen. Eine teilweise Zerstörung derselben erfolgt höchstens sekundär, wenn z. B. durch die dabei sich bildenden Stoffwechselprodd. die Alkalescenz oder Acidität des Nährsub-

strates eine die Antikörper schädigende Höhe erreicht. Die spezifischen Antikörper beeinflussen im Reagensglase und Tierkörper die virulenten Kulturen stets erheblich weniger, als die avirulenten, so dafs man in diesen Differenzen einen Mafsstab für die Virulenz der betreffenden Cholera- und Typhuskulturen besitzt, indem ceteris paribus stets die bei gröfseren Verdünnungen des Serums beeinflufste Kultur auch geringeren Virulenzgrad in Tierverss. aufweist. Bei Verwendung virulenter Cholerakulturen liefs sich jedesmal in Bestätigung früherer Angaben konstatieren, dafs die entwickelungshemmende Wirkung des Choleraserums im Reagensglase bei Verdünnungen, welche sich der unteren Grenze der Wirksamkeit desselben im Tierkörper nähern, unmerklich wird, wogegen auch in solchen Fällen im Tierkörper die Vibrionen aufgelöst werden, ohne dafs das von GRUBER (vgl. vorst. Referat) so sehr in den Vordergrund gestellte Phänomen der Zusammenballung beobachtet wird. Im normalen Serum verschiedener Tierspezies sind in geringer Menge Stoffe nicht spezifischer Natur vorhanden, die im Tierorganismus Cholera- u. Typhusbacillen auflösen; diese Sera besitzen auch im Reagensglase eine merkliche entwickelungshemmende, jedoch nicht spezifische Wirkung auf hineingesäte Cholera- u. Typhusbacillen, welche je nach der Virulenz der Kulturen im oben erwähnten Sinne ausfällt. Die strenge Spezifität der Cholera- und Typhusantikörper wird durch diese Beobachtungen in keiner Weise in Frage gestellt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **19.** [Abtlg. I.] 393—95. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

T. H. Pearmain und **C. G. Moor**, *Bakteriologische Prüfung des Wassers auf Typhusbacillen.* Eingangs ihrer Mitteilungen weisen Vff. darauf hin, dafs die chem. Analyse nicht im stande ist, ein mit Krankheitserregern verunreinigtes W. als solches zu erkennen. Ein gewöhnliches Brunnenwasser mit 200 Keimen pro Kubikzentimeter zeigte 24 Stdn. nach dem Zusatz von 1 Tropfen verd. Typhusbacillusbouillonkultur keinen merklich erhöhten Gehalt an Albuminoid-NH_3, obwohl es 900000 Keime pro Kubikzentimeter enthielt. In mehreren Fällen ist der sichere Nachweis des Bac. typhosus im W. gelungen, so grofse Schwierigkeiten auch die Differenzialdiagnose von Bac. typhosus u. Bac. coli communis bereitet hat. Letzterer soll nach Angaben mehrerer Forscher, insbesondere von ROUX und RODET, unter gewissen Umständen pathogenen Charakter annehmen u. eine vom enterischen Fieber klinisch nicht unterscheidbare Krankheit erzeugen können. DEMEL und ORLANDI zeigten, dafs die von ROUX und RODET beobachteten nahen Beziehungen von Bac. typhosus und Bac. coli communis wesentlich in den physiologischen und pathologischen Eigenschaften der Umsetzungsprodd. beider Mikroorganismen begründet sind. Tiere, welche gegen einen von beiden immun gemacht worden sind, sind auch immun gegen den anderen; jedoch hat das Virus von Bac. coli communis einen höheren therapeutischen Wert, als dasjenige von Bac. typhosus. GERMANO und MAUREA konnten nicht weniger als 30 typhusähnliche Bacillen isolieren, und sie ziehen daraus den Schlufs, dafs Bac. coli communis unter gewissen Umständen in den Bac. typhosus übergehen könne. NICOLLE konnte bei einer sehr sorgfältigen Untersuchung eines typischen Falles von enterischem Fieber, bei dem besonders das Blut und die Milz untersucht wurden, nur den Bac. coli communis nachweisen. Die Gefahr beim Genufs von durch Fäkalien verunreinigtem W. wird angesichts dieser Befunde sehr vergröfsert. Andererseits steht fest, dafs bei der 1894er Typhusepidemie in Paris die Soldaten, welche das von Bac. coli communis wimmelnde, stark verunreinigte W. in den Ménilmontant-Baraques tranken, sämtlich dem Typhus entgingen. KLEIN ist es nicht gelungen, einen der beiden Bacillen, typhosus und coli communis, in den anderen überzuführen, wie verschieden auch die Quelle beider, und wie verschieden auch die Lebensbedingungen im Laboratorium oder im Tierkörper waren; selbst in der 30. Kultur beider trat der spezifische Charakter noch klar zu Tage. ELSNER hat endlich den Bac. typhosus in

den Stühlen eines völlig gesunden Krankenwärters entdeckt, der Typhuspatienten wartete, wodurch sich vielleicht das spontane Auftreten mancher Typhusepidemie erklärt. — Vff. geben sodann die bakteriologische Differenzialdiagnose von Bacillus typhosus und Bac. coli communis an. (Forts. folgt.) (Analyst **21.** 117—22. Mai. [1/4.*] London.) HEFELMANN.

E. A. de Schweinitz und **Marion Dorset**, *Weitere Mitteilungen über die im Tuberkelbacillus enthaltenen Fette.* Der Gehalt der Tuberkelbacillentrockensubstanz an Rohfett beträgt 37 %, wie die Verfasser im Vorjahre mitteilten. Damals konnten sie nur die Palmitins. bestimmen. Nunmehr standen ihnen 3,5 g Rohfett zur Verfügung, welche zunächst in verschlossener Flasche mit NaOH verseift wurden. Es entstand eine in W. swl. harte Seife. Die flüssigen Fettss., welche einen Geruch nach süfsen Mandeln zeigten, brauchten zur Neutralisation 2,4 ccm $^1/_{10}$N.-NaOH, so dafs in 3,5 g Fett noch nicht 0,05 g flüchtige Fettss. vorhanden sind. Die nicht flüchtigen Fettss. waren teilweise l. in 95%ig. A., ll. in absol. A. Durch fraktionierte Krystallisation wurde eine bei 62° schm. S. als Hauptbestandteil, mithin *Palmitinsäure*, erhalten. Die in h. 95%igem A. l. S., F. 85°, wurde durch Umkrystallisieren gereinigt und zeigte dann F. 102°, ist also vielleicht Arachinsäure. Die in k. 95%ig. A. l. S. schmilzt bei 42—43°, was der Laurinsäure entsprechen würde. — Die Unters. wird fortgesetzt. (J. Amer. Chem. Soc. **18.** 449—51. Mai. [28/3.].) HEFELMANN.

Joseph Mc. Farland, *Eine einfache Methode zur Bereitung von Tetanustoxinen.* Zur Anlegung von Tetranuskulturen bedient sich Vf. einer ca. 1 l fassenden, kleinmündigen Flasche, die mit Peptonbouillon bis an die Schulter gefüllt u. dann sterilisiert wird. Die Fl. mufs sauerstofffrei sein, was leicht durch die Sterilisierung bewirkt wird, alsdann kann sie geimpft werden. Zugleich füllt man die Flasche aus steriler Pipette mit steriler Bouillon bis zur Hälfte des Halses an, setzt einen einfach durchbohrten sterilisierten Gummistopfen mit einer spitz ausgezogenen Röhre fest auf und stellt das Ganze in warmes W., welches bis 70° erhitzt wird. Während der Erwärmung dehnt sich die Bouillon aus u. fliefst in den Kapillarteil der Glasröhre. Da die Tetanussporen Temperaturen von 80° C. ertragen können, so wird die Aussaat durch das Erwärmen nicht beeinträchtigt. Sobald die Kapillare mit Fl. gefüllt ist, wird sie abgeschmolzen u. die Flasche mit Inhalt langsam abkühlen gelassen, wobei die Fl. sich zusammenzieht und über ihrem Niveau ein Vakuum hinterläfst. Der Luftdruck treibt den Stöpsel fest in den Flaschenhals hinein. Auf diese Weise gelingt es leicht, Tetanuskulturen- und -toxin zu gewinnen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **19.** [Abtlg. I.] 550—51. Philadelphia.) PROSKAUER.

A. A. Kanthack und **J. M. W. Stephens**, *Ein neues und bequemes Verfahren zur Bereitung von Serumagaragar als Hilfsmittel zur Erkennung der Diphtherie.* In Ermangelung von Blutserum kann man zum LÖFFLER'schen Serumagar auch ascitische, pleuritische und andere Exsudate, als eiweifshaltige, direkt dem menschlichen Blute entstammende Absonderungen verwenden. Zu je 100 ccm der serösen Fl. setzt man 2 ccm 10%ig. Kalilauge, wodurch ein durch Kochen nicht fällbares Albuminat entsteht, und fügt hierzu eine 1,5—2%ige, in angesäuertem W. vorher aufgeweichte, alsdann mit gewöhnlichem W. hergestellte Agarlsg., die man nach dem Sterilisieren filtriert. Das Filtrat wird noch mit Glycerin bis zu 4—5% Gehalt versetzt; aufser diesem kann man noch 0,5—2% Dextrose hinzufügen. Nach dem Einfüllen in Reagensgläser und Sterilisieren ist das Substrat klar und ein sehr guter Nährboden für Diphtheriebacillen, während Staphylokokken u. Bacterium coli nicht so gut darauf gedeihen. Die Kulturen von Diphtherie- und anderen auf Gelatine und gewöhnlicher Agar nicht gut wachsenden Bacillen erscheinen als gesonderte Kolonien und nicht als gleichförmige Beläge, wodurch das Isolieren der einzelnen

Arten leicht wird. Auch läfst sich das Medium zur Anlegung von Plattenkulturen verwenden.

Vor der Anfertigung des Agars soll man eine Probe der serösen Fl. im Reagensglase kochen; erstarrt dieselbe, oder weist sie sehr grofse Mengen Eiweifs auf, so mufs sie mit ihrem doppelten Vol. destillierten W.'s verdünnt werden, worauf man erst das Alkali zusetzt. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. **19.** [Abtlg. I.] 609—10. London.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Douglas Herman, *Über Vergiftung durch Gase, deren Verhütung und Heilung.* Man kann sich leicht aus einem Respirator und einem Gebläse einen Apparat herstellen, mit Hülfe welchen man sich bis 20 Minuten in h. von giftigen Gasen erfüllten Räumen ohne Gefahr aufhalten kann. Man entfernt den Schwamm aus einem Respirator und setzt an Stelle der gewöhnlichen Luftlöcher einen mit einem Gebläse verbundenen Schlauch ein. Auch ein Luftkissen, wie es für BRIN's Sauerstoffrespirator dient, kann mit Vorteil verwendet und mit einem Gebläse verbunden werden. Bei Vergiftungen durch Gase nimmt man einen an einer Sauerstoffbombe befindlichen Schlauch in den Mund und atmet den unter gelindem Druck ausströmenden Sauerstoff durch den Mund ein und durch die Nase aus. Einem Bewufstlosen wird der Schlauch in den Mund geführt, dieser wird rings um den Schlauch verschlossen gehalten, und die Nasenlöcher werden abwechselnd geöffnet und geschlossen. Man öffnet die Nasenlöcher, wenn sich die Wangen durch den Sauerstoff aufblähen, und unterstützt den Austritt des Gases durch gelinden Druck auf die Brust. Es ist gut, in chemischen Betrieben Sauerstoffbomben vorrätig zu halten. (J. Soc. Chem. Ind. **15.** 247—48. 30/4. Liverpool Section [1/4.*].) BODLÄNDER.

E. Walter, *Zur Bedeutung des Formalins, bezw. Formaldehyds als Desinfektionsmittel.* Vf. stellte von neuem die entwickelungshemmende und desinfizierende Kraft des Formaldehyds fest u. fand, dafs dasselbe bereits in Konzentrationen von 1 : 10 000 jedes Wachstum von Milzbrand, Cholera, Typhus, Staphylococcus pyog. aureus und Diphtherie unmöglich macht. Als Gas hemmt es bereits in starker Verdünnung das Wachstum. Seine 1%ig. Lsgg. vermögen Reinkulturen pathogener Keime in einer Stunde abzutöten, noch intensiver ist seine alkoh. Lsg. Mit 3%ig. Lsgg., eventuell unter Alkoholzusatz gelingt es, die Hände sicher keimfrei zu machen; inwieweit dabei die Haut angegriffen wird, werden ausgedehntere Versuche zu erweisen haben. Durch Besprengen mit Formalinlsgg. u. bei nachherigem luftdichten Abschlufs gelang es, künstlich infizierte Stoffproben zu sterilisieren; ebenso vermag Formaldehyd, im Grofsen Ledersachen, Uniformen etc. sicher zu desinfizieren, ohne dafs die betreffenden Objekte irgend wie beschädigt werden; die zur Desinfektion nötige Zeit beträgt vorläufig 24 Stdn. (Die Möglichkeit der Zimmerdesinfektion hält Vf. durch die Arbeiten anderer Autoren für erwiesen.) Fäces wurden bereits in 1%iger Formalinlsg. augenblicklich desodorisiert und binnen 10 Min. in 10%ig. Lsg. keimfrei. Zudem leistet das Formalin als Ätzmittel und Konservierungsmittel gute Dienste. (Z. Hyg. **21.** 421—51. Hyg. chem. Unters.-Stat. X. Armeecorps. Hannover.) PROSK.

El. Metschnikoff, E. Roux u. Taurelli-Salimbeni, *Toxine und Antitoxin der Cholera.* Vff. weisen nach, dafs die Choleravibrionen ein Gift erzeugen, welches während ihres Wachstums in die Körpersäfte diffundierte und den Tod der Tiere herbeiführte. Cholerabacillen, welche auf einer 2% Pepton u. Gelatine, 1% Seesalz enthaltenden Fl. gewachsen waren, erzeugten in letzterer so viel Choleratoxine, dafs Vff. damit — analog den von BEHRING u. RANSOM angestellten Vers. — bei Tieren,

selbst gegen die Darmcholera, eine hohe Immunität erzeugen konnten. (Ann. Inst. Pasteur **10**. 257—82. Paris.) Proskauer.

G. **Roux** und A. **Trillat**, *Desinfektionsversuche mit Formaldehyddämpfen.* Die Verss. wurden mit einem Formaldehyd ausgeführt, welches mittels des Bordet'schen App. zur Oxydation des Methylalkohols oder eines Autoklaven, in dem Formaldehyddämpfe, durch Erhitzen einer Formalinlsg. mit einem neutralen, wasseranziehenden Salze erzeugt, kondensiert sind, entwickelt war. Bei allen Verss. handelte es sich um Bedingungen, welche den bei der Grofsdesinfektion vorkommenden möglichst entsprachen. Die hierzu dienenden Räume schwankten in ihrer Gröfse zwischen 70—1400 cbm (Arbeitersäle etc.). Die Desinfektion durch die Formaldehyddämpfe gelang selbst in den gröfsten Räumen, wenn die als Testobjekte vorhandenen Keime den Dämpfen der Verb. frei ausgesetzt wurden. Bei Anwesenheit eines Überschusses von Formaldehyd, den man bei Verwendung der erwähnten App. leicht erzielen u. eine lange Zeit hindurch erhalten kann, da sich das aus dem Raume entweichende oder durch chem. Zers. der Desinfektion entziehende Formaldehyd immer wieder durch neue Formaldehyddämpfe ersetzen läfst, ist die Abtötung selbst unter den ungünstigsten lokalen Verhältnissen eine sichere; die Wirkung der Dämpfe vollzieht sich unmittelbar und gleichzeitig an allen Stellen eines Raumes. Die Desinfektion durch dieselben kann zu keiner Gesundheitsschädigung führen, wie bei anderen gas- u. dampfförmigen Körpern, welche man zu gleichem Zwecke verwendet hat. Vff. haben auch die Fähigkeit der genannten Dämpfe, in feste u. flüssige Körper einzudringen, festgestellt. (Ann. Inst. Pasteur **10**. 283—98.) Proskauer.

F. J. **Bosc**, *Desinfektionsversuche mit Formaldehyddämpfen mit Hilfe der Verfahren von Trillat.* Diese Verss. wurden in demjenigen Pavillon eines Krankenhauses zu Montpellier ausgeführt, in dem die Infektionskranken untergebracht waren, und welcher einen Inhalt von 737,5 cbm bei rechteckiger Gestaltung hatte. Der zur Entw. der Aldehyddämpfe dienende App. war in einem kleinen Vorsaal untergebracht und gab einen Strom trocknen Aldehyds an den zu desinfizierenden Raum ab, so dafs die Luft des letzteren 10 Stunden lang mit diesen Dämpfen gesättigt war. An verschiedenen Stellen offen und in der mannigfachsten Weise verpackt untergebrachte Bakterien pathogener Art waren bereits, ob trocken, ob feucht, nach 5 Stunden getötet. Die Sporen pathogener Pilze waren unter gleichen Bedingungen ebenfalls entwickelungsunfähig geworden. Zimmerstaub und die Wände waren steril geworden; das gleiche gilt vom Fufsboden. Dagegen war der Desinfektionseffekt ein zweifelhafter, sobald die Keime, wie die in den Taschen eines Kleides befindlichen, den Dämpfen schwer zugänglich gemacht waren. Tuberkelbacillen erwiesen sich sowohl im getrockneten, als auch im feuchten Sputum und auf Wäschestücke nach Aufenthalt im Versuchsraume als abgetötet.

Bei Verwendung der Formaldehyddämpfe in der Grofsdesinfektion wird man Stoffe oder Gegenstände nicht aufeinander liegen lassen, so dafs sie Ballen bilden, sondern z. B. die Wäsche und Kleidungsstücke auf Seilen aufhängen oder auf dem Boden ausbreiten. Die Taschen sind umzukehren und die Matratzen zu lüften, so dafs die Dämpfe in ihr Inneres eindringen können. Nach geschehener Desinfektion lassen sich die Formaldehyddämpfe durch Lüften aus den Gegenständen wieder entfernen, so dafs jeder Geruch fortgeht. Eine Zerstörung der Farbe der Gegenstände oder dieser selbst fand nicht statt. (Ann. Inst. Pasteur **10**. 299—308. Montpellier.) Proskauer.

Pharmazeutische Chemie.

Wilhelm Schieber, *Über Hydrargyrum bichloratum ammoniatum.* Das Präparat soll der Zus. $HgNH_2Cl$ entsprechen u. nach der österreichischen Pharmakopöe 79,5% Hg enthalten. Die Unters. mehrerer Präparate eigener Darst. nach Vorschrift obiger Pharmakopöe, wie einiger Handelspräparate ergab nur 73,5%, bezw. 76% Hg. Die Verb. gehört nicht zu den Mitteln, welche konstante Zus. haben, u. es ist notwendig, einen Minimalgehalt an Hg, z. B. 73%, in der Pharmakopöe dafür aufzunehmen. (Z. Österr. Apoth.-V. **34**. 395—98. 1/5. Czernowitz. Chem. Univ.-Lab.) v. Soden.

Courant und **Gallinek**, *Sanoform, ein neues Ersatzmittel für Jodoform.* Das ungiftige Präparat ist Dijodsalicylsäuremethyläther, $C_6H_2J_2(OH)COOCH_3$, enthält 62,7% J, bildet weiße, geruch- und geschmacklose Nadeln, F. 110°, zl. in A., sll. in Ä., l. in Vaseline. Das Mittel soll keinerlei lokale oder allgemeine Intoxikationserscheinungen hervorrufen und in bezug auf Heilwirkung dem Jodoform nicht nachstehen. (Z. Österr. Apoth.-V. **34**. 437—38. 20/5.) v. Soden.

B. J. Boerrigter, *Untersuchung von Honig.* Bei Unters. eines Honigs erhielt Vf. bei Auflösen in W. und Zusatz von A. eine flockige Fällung, die Eiweißnatur zeigte. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 133. Mai.) Muhlert.

Vulpius, *Über Eucaïn und Cocaïn.* Bei der Ähnlichkeit der Zus. beider Prodd. sind scharf zu unterscheidende Farbenrkk. kaum zu erwarten. Einen Anhalt zur Unterscheidung beider Körper, sowie zur Auffindung eines Eucaïnzusatzes zum Cocaïn bietet die verschiedene Löslichkeit der Basen in W. Eucaïnhydrochlorid löst sich in ca. 9 Tln. W. (bei 12°), Cocaïnhydrochlorid schon in weniger als seinem gleichen Gewichte W. Zur Prüfung des Cocaïns auf Eucaïn verwertet man besser die Löslichkeit der freien Basen. 0,1 des zu prüfenden Cocaïnhydrochlorids werden in 50 ccm W. gel. und mit 2 Tropfen NH_3-Fl. vermischt. Diese Lsg. bleibt bei reinem Cocaïnsalz wenigstens eine Minute lang klar und auch nach späterem Abscheidem von Cocaïnkrystallen noch durchsichtig, während schon bei einem Gehalt von 2% Eucaïn im Cocaïn nach dem NH_3-Zusatz starke milchige Trübung der Lsg. auftritt, welche erst bei Vermehrung des Gesamtvolums auf 60 ccm verschwindet (bei 18—20°). Mit steigendem Eucaïngehalt wird die milchige Trübung stärker und bedarf zu ihrem Verschwinden einer größeren Wassermenge. Die bekannte Graufärbung des Cocaïnhydrochlorids mit Calomel beim Anhauchen tritt beim Eucaïn weniger stark und langsamer ein, feuchtet man jedoch mit 1 Tropfen W. an u. läßt in einem Schälchen auf h. W. schwimmen, so erfolgt bald Schwärzung. (Pharm. Centr.-H. **37**. 295—96. 14/5.) v. Soden.

E. Baumann, *Über Thyrojodin, Thyreoantitoxin und „lösliches Thyrojodin“.* Aus der Schilddrüse wird das hauptsächlich an zwei Eiweißkörper gebundene Thyrojodin (**96**. I. 314) sowohl mit verd. H_2SO_4, als auch mit verd. HCl extrahiert. Aus der so gewonnenen Lsg. wird beim Ansäuern mit Essigsäure und Kochen ein reichliches Eiweißkoagulum abgeschieden, welches die ganze wirksame jodhaltige Substanz der Drüse enthält. Die davon abgeschiedenen eingedampften Filtrate sind völlig wirkungslos. Das Thyreoantitoxin von Fränkel (**96**. I. 172) ist nicht die wirksame Substanz; da dasselbe aus den Filtraten der Eiweißfällung dargestellt wird, so ist seine Wirkung vielleicht durch unvollständige Fällung des Eiweißkörpers zu erklären, wobei dann noch etwas Thyrojodin in Lsg. geblieben ist. Es bleibt allerdings auch bei der Baumann'schen Darstellungsmethode ein kleiner Teil Thyrojodin in Lsg., welches ebenso wirksam sein soll, wie das gefällte Thyrojodin. Ob dieses „lösliche Thyrojodin“ das gewöhnliche Thyrojodin oder eine zweite jodhaltige Verb. ist, bleibt noch zu entscheiden. (Münch. med. Wchschr. **1896**. 17; Pharm. Ztg. **41**. 328. 13/5.) v. Soden.

J. H. Maiden und **H. G. Smith**, *Endesmin und Aromadendrin* sind zwei neue aus Kino von Eucalyptus hemiphloia abgeschiedene, in spitzen Nadeln krystallisierende u. in den üblichen Lösungsmitteln lösliche Körper. Mit konz. H_2SO_4 wie mit HNO_3 geben sie lebhafte Farbenrkk., wodurch sie sich leicht unterscheiden lassen. Endesmin, F. 99°, Aromadendrin, F. 162°. (Pharm. Journ. **1895**. 261; Pharm. Centr.-H. **37**. 305. 14/5.) v. SODEN.

Eugen Dieterich, *Ölsäure*. Vf. nimmt zur Unters. der Öls. auf ihre Reinheit das Refraktometer von ZEISS (zur Butterunters.) zu Hilfe und hat bei Rohöls. des Handels folgende Zahlen erhalten:

Acid. oleinic.	Prozente Ölsäure	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
album	96,91	192,45	6,01	198,76
flavum	92,3	183,29	13,88	197,17

Acid. oleinic.	Jodzahl	Refraktometerzahl bei 25° C.	Refraktometerzahl bei 40° C.	Refraktometerzahl bei 50° C.
album	81,15	50,65	41,41	35,88
flavum	88,01	55,4	46,4	40,4

Einige Muster selbst bereiteter und gekaufter „chemisch reiner“ Ölsäure gaben folgende Zahlen:

	Prozente Ölsäure	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Selbst dargestellt, einmal als Barytsalz umkrystallisiert	—	—	—	—
Desgleichen, zweimal als Barytsalz umkrystallisiert	95,32	189,30	15,45	204,75
Marke Th. Sch.	67,08	133,20	62,23	195,43
Marke C. A. F. K.	96,36	191,35	10,16	201,51

	Jodzahl	Refraktometerzahl bei 25°	Refraktometerzahl bei 40°	Refraktometerzahl bei 50°
Selbst dargestellt, einmal als Barytsalz umkrystallisiert	73,55—73,86	54,15	45,66	40
Desgleichen, zweimal als Barytsalz umkrystallisiert	87,76+ bis 87,88	50,4	42,3	36,8
Marke Th. Sch.	90,96—91,26	51,5	43,4	38
Marke C. A. F. K.	103,7—101,05	50,3	42,1	36,7

Bemerkenswert erscheint bei diesen vorläufig festgestellten Brechungsdaten, daſs bei den beiden Rohölss. mit der Verminderung ihres Ölsäuregehaltes, bezw. mit der Steigerung der Esterzahl eine höhere Refraktometerzahl korrespondiert. Bei den reinen Ölsäuren stimmen die Refraktometerzahlen ziemlich gut überein, während die durch die chemische Unters. gewonnenen Werte fast alle untereinander und noch dazu sehr erheblich abweichen. (Helfenberger Annalen **1895**. 5—7. Berlin. 1896.) PROSK.

Karl Dieterich, *Über die neuere Chemie der Harze und ihre Nutzanwendung auf Untersuchungsmethoden.* Der Vortrag behandelt eingangs die das pharmazeutische Interesse beanspruchenden Arbeiten von MILLER (Styrax), A. TSCHIRCH und dessen Mitarbeitern über Guttapercha, Sumatra- und Siambenzoë (**93**. II. 333. 615), über Perubalsam, Bernstein, Tolubalsam, Ammoniacum, Sandarak und Drachenblut (**94**. I. 52. 690; II. 330; **95**. II. 239. 500. 1089. 1170). Vf. hat ebenfalls eine Unters. des *Drachenblutes* angestellt und darin hauptsächlich zwei Ester, ein ätherunlösliches Harz und Phlobaphene gefunden. Das reine rote Harz als Estergemenge beträgt 60%, während 20% pflanzl. Rückstände, 15% indifferentes Harz u. 5% eines zweiten indifferenten Harzes vorhanden waren. Bei der Verseifung der Ester mit wss. Alkali wurde Acetophenon erhalten, welches bei Verwendung von alkoh. Kali nicht entstand; dieses Verhalten liefs auf die Ggw. eines Esters der Benzoylessigs. schliefsen, u. zwar glaubt Vf., aus theoretischen Erwägungen eine tautomere Form der letzteren, nämlich eine Oxyzimmts., annehmen zu dürfen. Hieraus würde es sich erklären, dafs manche Forscher Zimmts. fanden, manche hingegen nicht. Vf. selbst erhielt bei der Verseifung des Drachenblutes keine Zimmts., wohl aber, wie erwähnt, Acetophenon, und nimmt deshalb an, dafs die Zimmts. in Form der Enolformel im Drachenblute präexistiert. Vf. weist dann an einzelnen Beispielen nach, dafs die Oxydation bei allen Harzen während ihrer Gewinnung und schon in der Stammpflanze selbst eine sehr grofse Rolle spielt und auf die Bestandteile der Prodd., wahrscheinlich auch auf die Zimmts., von Einflufs ist.

Die Harze, Gummiharze und Balsame zerfallen nach ihren chemischen Bestandteilen in drei Gruppen: 1. Harze, welche Ester der aromatischen SS. sind und entweder freie S. enthalten oder nicht. — 2. Harze, welche Ester besonderer Harzsäuren sind und aufserdem freie Harzsäuren enthalten oder nicht. — 3. Harze, welche überhaupt keine Ester sind, sondern nur aus freien Harzss. bestehen. In die erste Klasse gehören Styrax, Siam-, Sumatra-Benzoë, Perubalsam, Drachenblut, Ammoniacum, Galbanum, Tolubalsam, überhaupt die meisten der Harze, während Bernstein, Kolophonium, Sandarak etc. sich auf die übrigen beiden Klassen verteilen. Als Säuren treten in der ersten Gruppe auf Benzoës, Zimmts., Salicyls., Umbells., resp. das Umbelliferon, als Alkoholreste zur Bildung dieser Ester meist gerbstoffartige Alkohole, welche durch besondere Rkk. mit Fe_2Cl_6, Bleiacetat, $K_2Cr_2O_7$ ausgezeichnet sind (nach TSCHIRCH Resinole oder Resinotannole). Die bei den verschiedenen Harzen erhaltenen „Säurezahlen“ sshwanken bei:

Styrax	Siambenzoë	Sumatrabenzoë	Perubalsam	Ammoniacum	Galbanum
59—91	119—167	97—132	42—65	64—80	71—81.

Die Säurezahlen werden bei den Harzen von den verschiedensten Umständen (Gewinnungsart, Behandlung, chemische Zus. etc.) beeinflufst, so dafs man eine Konstanz derselben nicht erwarten darf. Ganz anders verhält es sich mit den „Verseifungszahlen“, die zwar, wie nachstehende Tabelle angiebt, noch gröfsere Differenzen zeigen, als die Säurezahlen, nämlich:

	Esterzahlen	Verseifungszahlen
Styrax	112—153	137—205
Benzoë	39—60 (Siam) 48—75 (Sumatra)	148—196
Perubalsam	155—206	218—259
Ammoniacum	19—46	97—114
Galbanum	136—165	82—115

die aber bei Berücksichtung der Individualität der einzelnen Harze doch Handhaben für ihre Beurteilung abgeben werden. Alle bisher erhaltenen Verseifungszahlen, die

nach einer diese nicht berücksichtigenden Bedingung erhalten werden, besitzen nur einen relativen Wert, da sie partielle Zahlen sind und bei weitem nicht die Menge KOH angeben, welche bei entsprechend langer Einw. von dem Harze thatsächlich gebunden werden kann. Weitere Verff., um ein Harz zu untersuchen, sind die Bestimmung der Asche, pflanzlichen Rückstände, von F. und der Feuchtigkeit; diese Methoden müssen alle aufrecht erhalten werden, da sie für jede gröbere Verunreinigung zuverlässige Anhaltspunkte bieten. — Der Jodzahl mifst Vf. bei der Unters. der Harze einen geringen Wert bei, da das Jod nicht allein substituierend, sondern auch oxydierend neben der Addition auf die Bestandteile der Harze einwirkt.

Vf. hat für Perubalsam, Benzoë, Galbanum u. Ammoniacum Verff. ausgearbeitet, welche die Natur der Harze berücksichtigen und ihm deshalb geeigneter, als die bisherigen erscheinen. Er schlägt vor:

I. Für *Perubalsam:* 1. Bestimmung von D. — 2. Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch III. — 3. Bestimmung der Säurezahl: 1 g wird abgewogen, in 50 g absol. A. gelöst, einige Tropfen Phenolphtaleïn zugefügt und mit alkoh. $^1/_{10}$ N.-Kalilauge titriert. — 4. Bestimmung der Verseifungszahl: 1 g Balsam mit 50 ccm N.-Kalilauge versetzt, wird einen Tag lang mit Wasserdämpfen behandelt; nach dem Erkalten verdünnt man auf 100 ccm und titriert mit Säure (Phenolphtaleïn). — 5. Harz und Cinameïn. 5 g Balsam in Ä. gel. (der unl. Rücksand wird gewogen u. in Prozenten angegeben) werden mit $2^0/_0$ig. Natronlauge ausgeschüttelt, die äth. Schicht wird der freiwilligen Verdunstung überlassen und das rückständige Cinameïn gewogen. Die wss. alk. Lsg. fällt man mit Salzs., wäscht den Nd. bis zum Verschwinden der Chlorrk. und trocknet das Harz bei 80°.

II. *Benzoë* (Siam u. Sumatra): 1. Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch III. — 2. Bestimmung und Wägung des in Ä. l. Teiles. — 3. Bestimmung und Wägung des in Äther unlöslichen Teiles. — 4. Aschegehalt des letzteren. — 5. Säurezahl wie bei Perubalsam. — 6. Verseifungszahl wie bei Perubalsam. — 7. Prüfung auf Zimmtsäure. — 8. Esterzahl, erhalten durch Subtraktion der S. von der Verseifungszahl.

III. *Styrax liquid. crudus.* 1. Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch III. — 2. Bestimmung des Wassergehaltes. — 3. Bestimmung des in A. l. u. unl. Anteiles. — 4. Aschegehalt des in A. unl. — 5. Säurezahl wie beim Perubalsam. — 6. Verseifungszahl desgl. — 7. Esterzahl desgl.

IV. *Ammoniacum.* 1. Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch III. — 2. Verlust bei 100°. — 3. Asche. — 4. Bestimmung des in $96^0/_0$ig. A. l. und unl. Teiles. — 5. Verseifungszahl: wie bei Perubalsam. Man verwendet die Droge direkt, fängt jedoch die flüchtigen Bestandteile dadurch auf, dafs man einen Kühler vorlegt. Von dem Destillationsw. bestimmt man. — 6. die Säurezahl (Milligramme KOH für 100 ccm Destillationswasser). — 7. Esterzahl, Subtraktion der S. von Verseifungszahl.

V. *Galbanum.* 1. Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch III. — 2. Verlust bei 100°. — 3. Asche. — 4. Bestimmung des in $96^0/_0$ig. A. l. und unl. Anteiles. — 5. Säurezahl: 1 g mit W. angerieben, in einen Kolben gespült und einen Tag lang ohne vorherigen Zusatz von Alkali mit Wasserdämpfen behandelt. Man sammelt die Destillate u. bestimmt die Säurezahl wie beim Ammoniacum. — 6. Esterzahl. Durch die von der Bestimmung der Säurezahl restierende wss. Fl., mit 50 ccm wss. Normallauge versetzt, wird 12 Stdn. Wasserdampf geleitet und nach dem Erkalten genau wie beim Perubalsam titriert. Das Resultat giebt die Esterzahl des schwer verseifbaren Umbelliferonesters an. Der leicht verseifbare Ester u. die aus ihm stammende freie S. ist vorher bei der Bestimmung der Säurezahl durch die Wasserdämpfe entfernt worden, so dafs diese Zahl eine Esterzahl ist. Aus letzterer Säurezahl erhält man 7. die Verseifungszahl. (Ber. D. pharmaz. Ges. **6**. 125—44. [7/5.*] Helfenberg.)

PROSKAUER.

H. K. van Vloten, *Formaldehydgelatine.* Um Formaldehydgelatine (Schleich) darzustellen, verfährt Vf. folgendermaßsen: Die Gelatine wird in der vierfachen Menge W. völlig gel. Die Lsg. wird sofort in ein vorgewärmtes, am besten mörserförmiges Gefäſs gegossen, die nötige Menge 40%ig. Formaldehyd zugesetzt u. durchgerührt. Infolge der dünnen Konsistenz geht die Rk. langsam vor sich, so daſs man Zeit hat, die Fl. mit einem Eierrührer zu Schaum zu schlagen. Der Schaum wird abgeschöpft u. in verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt. (Chem.-Ztg. **20**. 407. 20/5.) MEYER.

Delage und Gaillard, *Über Glycerinphosphorsäure und Glycerinphosphate.* Die Vff. geben eine detaillierte Vorschrift zur Darst. des glycerinphosphorsauren Kalkes, welcher namentlich in Frankreich häufig verordnet wird. Man erhitzt $1^1/_2$ Teil Glycerin mit 1 Teil Phosphors allmählich auf 120°, bis die Mischung zu sieden beginnt, und die Temperatur auf 170—190° steigt. Man beendet die Erhitzung, wenn die M. sirupdick und dunkelbraun geworden ist, und sich Acroleïndämpfe zu entwickeln beginnen. Von der nach dem Erkalten erhaltenen durchscheinenden, kleisterartigen M. werden in kleinen Portionen je 30 g mit 50 g gefälltem Calciumcarbonat und 500 g W. gemischt, und nach beendeter Kohlensäureentwicklung wird vom Tricalciumphosphat filtriert. Aus dem Filtrat fällt man durch Zusatz von A. Calciumglycerophosphat als flockigen Nd., der durch Lösen in W. und erneute Fällung mit A. gereinigt wird. Die Zus. des Salzes und seine Einheitlichkeit ist noch nicht sicher festgestellt; die Vff. nehmen die Formel $PO_4Ca.C_3H_5(OH)_2.H_2O$ an. Das Salz ist in 10 Teilen W. l., bei Ggw. von A. unl. Die Natrium- und Kaliumsalze der Glycerinphosphorss. sind bisher im festen Zustande nicht bekannt, wohl aber auſser der Calciumverb. die Magnesium-, Strontium- und Lithiumsalze. Zur Prüfung der Glycerophosphate werden Vorschriften gegeben. — O. MUNDORFF teilt eine Anzahl von Rkk. der Glycerophosphate von K, Na, Ca, Mg und Fe mit. (Nouv. Remèd. 1896. 8; Pharm. Ztg. **41**. 368—69. 30/5.) BODLÄNDER.

O. Mundorff, *Einige Beobachtungen über die Glycerinphosphate.* Die Glycerinphosphate werden mit Erfolg bei der Behandlung von Neurastemie etc. angewandt, und kann diese Verwendung auf ihren Zusammenhang mit dem Lecithin, der im Gehirn u. Nerven etc. vorhandenen Verb. von Glycerinphosphors. mit Öls., Stearins. und Cholin zurückgeführt werden. Die Glycerinphosphors., $PO(OH)_2O.C_3H_5(OH)_2$, welche durch Einw. von konz. H_3PO_4 auf Glycerin dargestellt wird, bildet leicht Salze. K- und Na-Salz sind nur in konz. 50%ig. Lsg. bekannt, Ca-, Mg-Salz bilden weiſse Pulver, Fe-Salz goldglänzende Blättchen. Ca-, Mg-, Fe-Salz lösen sich erst bei 50—60° klar in W. auf; diese Lsgg. trüben sich wieder bei höherem Erhitzen auf 70° (Ca-Salz), bezw. 90—100°. Sämtliche Salze sind unl. in 96%ig. A., Ä., l. in Glycerin. Mit $AgNO_3$ geben K- und Na-Salz weiſsen, bald rotbraun werdenden Nd., Ca- und Mg-Salz einen rotbraunen, sich schwärzenden Nd. Ammonmolybdat in HNO_3-Lsg. giebt in der Wärme mit K- oder Na-Salz gelben Nd., mit Ca- oder Mg-Salz gelbe Färbung (nach 24 Stdn. geringen Nd.), mit Fe-Salz kalt weiſsen Nd. Die Löslichkeit des Ca-Salzes wird durch einen geringen Zusatz von Citronens. sehr erhöht. Glycerinphosphorsaures Fe wird aus einem tanninhaltigen Wein von ca. 15 bis 20% Alkoholgehalt vollständig niedergeschlagen. Alkalien und basische Salze wirkend zersetzend auf die Glycerinphosphate ein. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34**. 169—71. 15/5. Genf.) V. SODEN.

Heinrich Schütz, *Vergleichende Untersuchungen über einige Kresolpräparate mit besonderer Berücksichtigung des m-Kresols.* Die Unterss. erstreckten sich auf die folgenden Desinfektionsmittel: Kreolin, Lysol, Solveol, Kresol NÖRDLINGER, reines Phenol und auf ein von der Firma KALLE & Co. synthetisch aus Naphtalin bereitetes reines m-Kresol (DRP. 86 484). Das letztere ist zu 0,5 Volumproz. in W. l.; man kann die Löslichkeit für Desinfektionszwecke steigern, wenn man zu 5 Tln. A.

2 Tle. m-Kresol fügt, wodurch sich 2 Volproz. m-Kresol-haltige Lsgg. anfertigen lassen. Geprüft wurde das Verhalten der genannten Desinfizienzien gegen die dem Arzt in seiner Praxis am meisten zu schaffen machenden Mikroorganismen, Streptokokken, Staphylokokken, Typhus- und Cholerabacillen. Kresol NÖRDLINGER und m-Kresol hatten in 1%ig. Lsg. sämtliche zu den Verss. verwendeten Bakterienformen bereits nach 1/2 Min. vernichtet; am nächsten kommt diesen das Lysol, das zum Abtöten der Staphylokokken eine volle Minute brauchte. Kreolin vernichtete Streptokokken ebenfalls erst nach einer Minute, Staphylokokken waren durch dasselbe noch nach 20 Min. nicht entwickelungsunfähig gemacht. Als Desinfektionsmittel von bedeutend geringerem Werte, als die vorgenannten, erwiesen sich die Carbols. und das Solveol; erstere ist noch besser, als letzteres. Das m-Kresol zeigte sich ferner relativ ungiftiger, als das Phenol, deren tödliche Dosis schon bei 0,3 g pro Kilogramm Tier erreicht ist. Der wenig auffällige Geruch, der Vorteil einer klaren, durchsichtigen Lsg., sowie der Umstand, dafs es nach den Erfahrungen des Vfs. die Haut wenig angreift, dürften eine allgemeinere Verwendung des m-Kresols in der Praxis, und zwar in 1%ig. Lsg. begünstigen. (Hyg. Rundsch. **6**. 389—403. Hyg. Inst. Halle a. S.)
PROSKAUER.

Christian Münstermann, *Über das Kreolin (Pearson).* Vf. führt Fälle an, wo bei Anwendung von Kreolinlsgg. in der gynäkologischen Praxis Schädigungen der Gesundheit vorgekommen sind, und schildert das klinische Bild der Intoxikationen. Der Harn hat meist die dunkle Farbe des Carbolharns und riecht intensiv nach Kreolin; er kann eiweifshaltig sein, sowie rote Blutkörperchen u. Nierenbestandteile enthalten. Die Harnmenge ist vermindert. Im Destillate des Harns (aus saurer Lsg.) läfst sich das Phenol leicht nachweisen. (Diss. Berlin **1895**. Geburtshilfl. Polikl. Kgl. Charité Berlin.) PROSKAUER.

J. Alfred Mjöen, *Zur Wertbestimmung von Secale cornutum.* Nach BECKURTS enthalten die ausgesuchten, grofs entwickelten Pilze relativ weniger Cornutin, wie die naturelle kleinstückige Ware. Vf. hat daraufhin ein allerdings drei Jahre altes norwegisches Mutterkorn untersucht und das Cornutin nach KELLER's Methode (**94**. I. 931) bestimmt. Die grofsen Stücke der Droge wogen durchschnittlich 0,4 g, waren ca. 3,28 cm lang und enthielten 0,0092% Cornutin und 21,161% Fett, während die kleinen Stücke je ca. 0,082 g wogen, eine Länge von ca. 1,3 cm besafsen u. dagegen 0,087% Cornutin u. 20,938% Fett enthielten. (Apoth.-Ztg. **11**. 366—67. 23/5. Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. von H. BECKURTS.) V. SODEN.

L. E. Steenhuisen, *Über Chinosol.* Unter dem Namen Chinosol bringen FRANZ FRITSCHE & Co. (Hamburg) ein neues Antiseptikum in den Handel. Dasselbe scheint das Kaliumsalz der Benzolorthochinoylschwefels. darzustellen von der Zusammensetzung $C_9H_6NOSO_3K + H_2O$. In seiner antiseptischen Wirkungsweise (gegen Staphylococcus pyogenes aureus geprüft) verhält es sich sehr eigentümlich. Abzutöten vermag es die Bakterien selbst in 10%iger Lsg. nach Stunden noch nicht, dagegen verhindert es die Entw. von Bakterien noch in einer Verd. von 1 : 200 000. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 134—40. Mai. Pharm. Univ.-Lab. Leiden.) MUHLERT.

Karl Peinemann, *Beiträge zur pharmazeutischen und chemischen Kenntnis der Kubeben und der als Verfälschung derselben beobachteten Piperaceenfrüchte.* Nach einem geschichtlichen Überblick werden die pharmakognostischen und chemischen Verhältnisse der Cubeben und deren Verfälschungen eingehend behandelt. Infolge einer gesteigerten Nachfrage nach Cubeben, namentlich seitens der Amerikaner (gegen Katarrhe, Asthma etc.), mit der die Produktion nicht Schritt hielt, traten seit 1885 Verfälschungen in ungewöhnlichem Mafse auf. Dieselben lassen sich in drei Gruppen einteilen: I. Piperaceenfrüchte mit stielartigem Fortsatz des Pericarps. II. Sitzende Piperacenfrüchte z. B. Piper nigrum. III. Früchte aus anderen Familien. Ver-

fälschungen mit II und III sind leicht erkennbar, solche mit I nicht. Gruppe I, zu der auch die offizinelle Cubebe selbst gehört, umfaſst eine Reihe von Früchten, deren anatomischer Bau der echten Kubebe sehr ähnlich ist. Hier ist auſser der mikr. Unters. (ausführlich beschrieben!) besonders wichtig die H_2SO_4-Rk. Echte Cubeben geben mit konz. H_2SO_4 purpurviolette Färbung, während alle Verfälschungen eine andere, meist gelbbraune Rk. zeigen.

Die echten Cubeben enthalten bekanntlich Cubebin, Cubebens., indifferentes Harz, fettes u. äth. Öl; letzteres besteht nach WALLACH hauptsächlich aus Dipenten u. dem Sesquiterpen Cadinen, $C_{15}H_{24}$, das Öl älterer Cubeben scheidet beim Abkühlen zuweilen Cubebencampher, $C_{15}H_{24}.H_2O$ (richtiger $C_{15}H_{25}.OH$; D. Ref.) ab. Das Cubebin ist hauptsächlich in den Früchten der Pflanze enthalten u. befindet sich sowohl im Perisperm wie im Pericarp (dies gilt auch vom Piperin des schwarzen Pfeffers). Es giebt mit konz. H_2SO_4 purpurviolette Färbung; mit Ammonoxalat befeuchtet, wird Cubebin mit H_2SO_4 anfangs purpurviolett, dann tiefblau, während Piperin anfänglich blutrot, dann blau, zuletzt bläulichgrün, u. Pseudocubebin (siehe unten), erst gelbbraun dann blau, schlieſslich rötlich werden. Die Piperaceengewächse, in denen Cubebin oder verwandte Körper, wie Methysticin, Ottonin etc. vorkommen, enthalten keine alkaloidartige Substanz, während umgekehrt diejenigen, in denen Alkaloid nachgewiesen wurde, frei von Cubebin etc. sind. — Eine Ausnahme von dieser Regel machen die falschen Cubeben von Piper Lowong Bl., welche Piperin u. Pseudocubebin enthalten. Diese Cubebenart ist mit der echten sehr nahe verwandt; es gelang, genügendes Material zu einer umfassenden Unters. von einem in Hamburg lagernden Posten zu bekommen. Die Droge enthielt Feuchtigkeit 2,08%, äther. Öl 12,35%, fettes Öl 4,10%, in Kalilauge l. Harz 3,9%, in Kalilauge unl. Harz 4,19%, Piperin 1,5%, Pseudocubebin 0,71%, Rückstand (nach Ätherextraktion) und Verlust 71,17%. Ätherisches Öl wurde zum gröſsten Teil durch Wasserdampfdestillation gewonnen, gelblich, D. 0,865; durch Extrahierung des rückständigen Pulvers mit Ä. und Chlf. wurde ein Extrakt erhalten, aus dem durch weitere Behandlung mit PAe. und wochenlange Dest. mit Wasserdampf ein anderes gelbes äth. Öl, D. 0,924, überging. Das Gesamtöl siedete bei 17 mm Druck hauptlsächich bis 80° und zwischen 110 bis 148°; aus letzterer Fraktion schieden sich wenig Krystalle von der Zus. $C_{10}H_{18}.2H_2O$ (? D. Ref.) ab, F. 164° (aus sd. Chlf.). Nach wiederholter Fraktionierung siedeten unter gewöhnlichem Druck 40% des Gesamtöles bei 165—175°, D^{22}. 0,854, $[\alpha]_D$ +22°, 34% (gelb) bei 230—235°, D. 0,9218; der Rest war blaugrün, K. 270°. — *Piperin*. Die mit Wasserdampf behandelte Droge wurde getrocknet und anfangs mit A. und dann mit Chlf. extrahiert. Der erhaltene stark riechende u. brennend schmeckende braunrote Extrakt wurde mit Glaspulver gemischt und weiter mit PAe. ausgezogen. Das hierbei zurückgebliebene, nun geruchlos gewordene feste braune Harz schied, in Ä gel., mit 4%ig. Kalilauge geschüttelt, Krystalle von Piperin, F. 129,5°, aus. — *Pseudocubebin*, $C_{20}H_{20}O_6$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten des obigen PAe-Auszuges in Krusten ab, welche, mit PAe. gewaschen und aus sd. A. umkrystalliert, blendendweise Nadeln liefern. Der fl. Anteil des Petroleumauszuges enthielt neben Piperin, das schwere äther. Öl, orangerotes fettes Öl u. Harz. Das Pseudocubebin ist ll. in Chlf. und Bzl., wl. in k. A. und Ä., swl. in PAe., F. 122° (Cubebin 125°); es ist geschmack- u. geruchlos (Cubebin bitter), gibt mit konz. H_2SO_4 gelbbraune, mit HNO_3 schwach gelbe, mit frischer $ZnCl_2$-Lsg. (5%ig.) übergossen u. eingedampft, rotviolette Färbung. Seine Lsg. von 1,656 g in 32,406 g Chlf. dreht bei 200 mm Röhrenlänge +9,5° (Cubebin ca. —7°). Mit schm. KOH konnten keine faſsbaren Prodd. erhalten werden, mit Kaliumpermanganat in alk. Lsg. oxydiert, entstand wie beim Cubebin Piperonyls. Mit Br in Chlf. versetzt, bildet sich *Dibrompseudocubebin*, $C_{20}H_{18}Br_2O_6$, seidenglänzende Nadeln aus viel sd. absol. A. Mit der zehnfachen Menge konz. HNO_3 entsteht Dinitropseudocubebin, welches durch Waschen mit W.,

A. und Ä. und wiederholtes Fällen aus Chlf.-Lsg. mit sd. A. in gelben Nädelchen gewonnen wird. Bei gleicher Behandlung giebt Cubebin ein noch unbekanntes *Dinitrocubebin*, $C_{20}H_{18}(NO_2)_2O_6$, F. 182,5° (WEIDEL erhielt nur Oxals. und Pikrins.), welches von dem von WEIDEL durch Einleiten von N_2O_3 in eine äther. Cubebinlsg. dargestellte Nitrocubebin verschieden ist. Weder Benzoylchlorid, noch Natriumalkoholat wirken auf Pseudocubebin ein; die Einw. von HCl-Gas in alkohol. Lsg. unter Kühlung ergab ein fast weifses Pulver, die Einw. von J war resultatlos, die von J u. HJ ergab eine schwarzbraune M. Über die Konstitution des Pseudocubebins läfst sich ebensowenig etwas genaues sagen, wie über die des Cubebins. Die von POMERANZ für letzteres aufgestellte Formel dürfte nicht richtig sein, da Cubebin als optisch aktiver Körper ein asymmetrisches C-Atom besitzen mufs.

Die im Handel vorkommenden Cubebinsorten scheinen verschieden zu sein; Vf. konstatierte bei einem die Zus. $C_{20}H_{20}O_6$, bei einem anderen $C_{40}H_{40}O_{12}$. Auch F., Löslichkeit u. Farbenrkk. waren nicht übereinstimmend etc. Diese Verschiedenheit ist in Anbetracht der Überschwemmung des Marktes mit Kubebensurrogaten leicht erklärlich. (Arch. d. Pharm. **234**. 204—71. 24/3. 5/5. [18/12. 95.] Zürich. Polytechn. pharm. Abtlg.) V. SODEN.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. A. Hering, *Geschichtliches vom Kupfer.* Das Kupfer (cuprum, aes cyprium [von Cypern]) war nebst dem Zinn vermöge seiner Häufigkeit und leichten hüttenmännischen Bearbeitbarkeit wohl mit das erste vom Menschen benutzte Metall, denn das Eisen war von Anfang an sicher nur als immerhin spärliches Meteoreisen bekannt. TUBALKAIN, der Meister in allerlei Erz, gehörte zu den Tibarenern, welche in dem noch jetzt Kupfer liefernden Distrikt zwischen Armenien und dem Kaukasus wohnten, und dürfte 3870 v. Chr. gelebt haben. HURAM ABIF (wohl HIRAM von TYRUS) gofs zum Tempel SALOMONIS 11 m hohe und 2,5 m dicke Säulen, sowie ein Becken von 6 m Durchmesser, doch waren die Metalle damals noch so selten, dafs im jüdischen Heere nur SAUL und sein Sohn ISBOTH Schwerter besafsen. Nach der Bibel scheint der erste Bergbau an dem Kupfer- u. Eisenerz führenden Libanon entstanden zu sein, KAIN siedelte sich dort an und erscheint so als erster Berg- und Hüttenmann. Die alten Ägypter bauten auf Kupfer am Sinai, auf der Nilinsel Meroe, zu Borram östlich von Elephantine und kannten jenes sowohl, wie das Eisen augenscheinlich schon 5000 v. Chr. Die Phönizier begannen den Bergbau in Thrazien 1594 v. Chr. durch CADMUS und gruben auch in Spanien und Nordafrika. China und Japan kennen das Kupfer seit den urältesten Zeiten, doch fehlt jede bestimmte Jahreszahl. Die Römer begannen erst spät Bergbau, sie liefsen sich den Tribut in „aes" zahlen, zu Cäsars Zeiten war bei ihnen das Eisen noch sehr teuer, doch finden sich Spuren ihres Bergbaues in Arles, Ungarn und Maidanpek in Serbien. Die Eingeborenen Amerikas hatten Kupfer, aber kein Eisen im Gebrauch. Durch die Völkerwanderung verschwinden in Europa alle Nachrichten über Metallgewinnung, erst von 860 an erhalten wir wieder Kunde über dieselbe. Die fränkischen Bergleute der Maingegend begründeten 968 den Bergbau vom Rammelsberg im Harz, von wo aus 1160 der Freiberger und 1199 der Mansfelder Bergbau seine Lehrmeister erhielt. Dieser Bergbau zielte meist auf die Gewinnung von Gold und Silber, erst im 15., bezw. 16. Jahrhundert gelang hier die Herstellung von Kupfer aus kiesigen Erzen (1577 am Rammelsberg durch den Joachimsthaler Schmelzer GEORG NESSLER), während man bei Graslitz seit 1272 derartige Erze langsam röstete, so Vitriol erzeugte und daraus das Kupfer durch Eisen fällte. Die Flammenöfen kamen wahrscheinlich aus Ungarn und wurden erst 1698 in England eingeführt, wo die Steinkohle zu deren

Heizung ihre erste Anwendung fand. Über die chemischen Verhältnisse wufste man natürlich in jenen Zeiten nichts u. erging sich in den merkwürdigsten Spekulationen, so schrieb JOH. DENKER 1516 in seinen „Bergordnungen" über die Entstehung des Kupfers: „Kupffer Ertz ist gewirkt aufs dem einflufs Veneris, von gutem u. reinem Quecksilber, jedoch nicht gar entbunden, von übriger ungeeigneter Feuchte und von überhitzigen, brennendem und unreinem Schwefel, von welcher Hitz des Schwefels das gantze Metall durch alle hinteil Roth gefärbt wird". An zahlreichen Stellen in Deutschland entstanden im 14. u. 15. Jahrhunderte Kupfergruben, die unter der Ungunst der Verhältnisse (Krieg etc.) ein sehr wechselvolles Schicksal hatten u. teilweise wieder auflässig wurden. Mit der Entwicklung der Chemie nahm auch die Hüttenkunde einen rapiden Aufschwung. In Europa wird jetzt das meiste Kupfer aus kupferarmen Schwefelkiesen gewonnen, weil man die schweflige S. des Röstprozesses zu Schwefels. verarbeiten gelernt hat. Aufser den verschiedensten Öfen u. der kunstvollen Luftzuführung machte in neuerer Zeit die Gewinnung der Edelmetalle aus den Kupferhüttenprodd. die Fabrikation des Kupfers lohnend; namentlich aber wirkte das Bessemern und die Elektrizität fördernd. Auf elektrolytischem Wege wird jetzt die Hälfte der gesamten Kupferproduktion der Erde hervorgebracht (jährlich rund 150 000 von 336 300 t.). An erster Stelle in bezug auf die Kupfergewinnung stehen zur Zeit die Vereinigten Staaten da (Oberer See, Arizona, Montana), in denen die Anacondamine 1895 zum Preise von 30 000 000 Dollars verkauft wurde. Sind die dortigen Gruben erschöpft, dann dürften die zwar armen, aber sehr ausgedehnten Lagerstätten der Dyas Deutschlands und Rufslands eine hervorragende Bedeutung gewinnen, u. der Kupferpreis würde ein zwar höherer, aber stabilerer werden. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **1896**. 71. 87. 103. Dresden.) HAZARD.

H. Traube, *Über die Ätzfiguren einiger Minerale. (Mit 1 Tafel und 3 Textfiguren.)* Vf. empfiehlt als Ätzmittel für schlecht l. Substanzen (Silikate) schmelzendes Fluorkalium oder Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Zur Untersuchung gelangte: 1. *Cuprit.* Die Ätzfiguren weisen auf holoëdrische Krystallisation hin, wurden mit Schwefels., Salzs., Kalilauge und Salpeters. (am besten) erhalten u. stellten auf den Oktaederflächen dreiseitige Pyramiden von Triakisoktaedern dar (also nicht plagiëdrische Hemiëdrie). — 2. *Phosgenit.* Aufser den starken Mineralsäuren riefen auch Essigs., sowie Natron- und Kalilauge scharfe Ätzfiguren hervor, welche auf der Basis Pyramiden erster Ordnung darstellen, also auf tetragonale Holoëdrie statt trapezoëdrischer Hemiëdrie hinweisen. — 3. *Wulfenit* und *Scheelit.* Die beiden vollkommen isomorphen Mineralien wurden bisher als tetragonal-hemimorph-tetartoëdrisch angesprochen, die vom Vf. besonders mit Kali- und Natronlauge beim Wulfenit auf den Basisflächen erhaltenen Pyramiden dritter Ordnung sprechen nur für pyramidale Hemiëdrie. — 4. *Chalkolith* ist nach den mit Salpeters. oder Kali- und Natronlauge erhaltenen Ätzfiguren (quadratische Eindrücke oder Pyramiden auf der Basis, langgestreckte, monosymmetrische Parallеltrapeze auf den Pyramidenflächen) tetragonal-holoëdrisch. — 5. *Disthen* konnte bisher nicht geätzt werden, Vf. erhielt mit den in der Einleitung genannten Ätzmitteln charakteristische, auf die holoëdrische Abteilung des triklinen Systems hinweisende Ätzfiguren. — 6. *Turmalin.* Vf. erhielt mit Fluorkalium oder durch Behandlung bei 150° mit dem Festwerden nahem Kalihydrat Ätzfiguren, welche auf die zweite hemimorphe Tetartoëdrie des hexagonalen Systems hinweisen. — 7. *Vesuvian.* Vf. erhielt mit Fluorkalium leicht die von PRENDEL (Z. Krystall. **17**. 95) beschriebenen Ätzfiguren. — 8. *Dioptas* ist nach seinen wie beim Turmalin mit Ätzkali zu erzeugenden Ätzfiguren als im hexagonalen System rhomboëdrisch-tetartoëdrisch zu betrachten. — 9. *Willemit* erhielt durch Ätzkali dieselben Ätzfiguren wie der Dioptas, bei der grofsen chemischen Verschiedenheit beider Mineralien kann man aber kaum an Isomorphie denken. — 10. *Nephelin* bekam auf

Parallelschnitten zu den Prismenflächen durch Salzs. und Flufss. die von natürlichen Krystallflächen bereits beschriebenen Ätzfiguren, gehört also sicher in die erste hemimorphe Tetartoëdrie des hexagonalen Systems. — 11. *Beryll.* Vf. erhielt als erster künstliche Ätzfiguren durch Behandlung mit Ätzkali (wie beim Turmalin) oder mit Fluorkalium. Die mit dem ersten Mittel erhaltenen Gebilde bestätigen die Holoëdrie, mit Fluorkalium wurden mehrmals Erscheinungen beobachtet, welche auf ein differentes Verhalten der Oberfläche der Krystalle gegenüber ihrem Inneren hindeuten. — 12. *Adular* erhielt leicht durch Fluorkalium sowohl auf der Basis wie auf (010) u. den Prismenflächen gut ausgebildete Ätzfiguren, welche seine monokline Holoëdrie erweisen. (Jahrb. f. Mineral. **10.** Beilageband. 454—69. Berlin. Mineral. Inst.) HAZARD.

H. Traube, *Beiträge zur Kenntnis des Rutils, Cassiterits und Zirkons. (Mit einer Tafel und 9 Figuren.)* An den Mineralien sind Ätzfiguren noch nicht dargestellt worden, Vf. erhielt mit Fluorkalium und Fluorwasserstofffluorkalium bei allen dreien die nämlichen Gestalten (auf dem Grundprisma disymmetrische, langgestreckte Sechsecke, auf den Flächen des zweiten Prismas breitere derartige Sechsecke mit wesentlich stumpferen Winkeln oben und unten, auf den Pyramidenflächen gleichschenkelige Dreiecke). Diese Figuren bestätigen die tetragonale Holoëdrie. — Durch Verss. an künstlich dargestelltem Rutil wies Vf. ferner nach, dafs derselbe sehr wohl Eisen-, auch Mangan- und Chromoxyd aufzunehmen vermag, ohne dafs diese Oxyde für seine Konstitution in Betracht zu ziehen sind. Wie das Klarbleiben und das Nichtvorhandensein von Einschlüssen beweist, lösen sich die Oxyde $R^{VI}_2O_3$. Die Oxyde $R^{II}O$ (Kobalt, Nickel) gehen im Gegensatz hierzu nicht in Lsg. Auch chromhaltiger Cassiterit wurde in schönen, pfirsichblütroten Kryställchen dargestellt. — Schliefslich stellt Vf. fest, dafs die Mineralien fein pulverisiert mit Fluorkalium und Fluorwasserstofffluorkalium bereits durch halbstündiges Schmelzen über dem Bunsenbrenner bequem aufschliefsbar sind, was für die quantitative Analyse und für die reine Darstellung der Oxyde von grofser Bedeutung ist. (Jahrb. f. Mineral. **10.** Beilageband. 470—76. Berlin. II. Chem. Univ.-Lab.) HAZARD.

W. Ramsay und **E. T. Nyholm,** *Cancrinitsyenit und einige verwandte Gesteine aus Kuola järvi (finnisches Lappland).* 1. Der hypidiomorph halbporphyrische *Cancrinitsyenit* führt den Feldspat in zwei Generationen und ebenso scheinen Ägirin u. Cancrinit sich sowohl vor, als nach den grofsen Orthoklastafeln gebildet zu haben. Der Nephelin ist älter als der Feldspat und ziemlich spärlich. Accessorisch treten auf Titanit, Apatit und ? Pyrit. — 2. Ein *porphyrisches Melilithgestein* scheint mit dem Cancrinitsyenit verbunden zu sein, wurde aber nur in einem losen Block gefunden, es ist porphyrisch und im Gegensatz zu allen bisher bekannten massigen Melilithgesteinen olivinfrei. Makroskopisch sichtbar sind Biotit, Pyroxen (Augit mit Säumen von Ägirinaugit und Ägirin), sowie bereits stark zersetzter Melilith. Mikroskopisch finden sich aufser diesen und den neugebildeten Calciten und Zeolithen noch Labradorit, Apatit, Titanit, Magnetit und Hämatit. — 3. Als *dichte basaltoide Gesteine* werden zwei Vorkommnisse bezeichnet, welche neben Augit, Olivin und vulkanischem Glas noch Biotit und Magnetit aufweisen, porphyrisch, bezw. dicht sind und am meisten den Monchiquiten ähneln. Über ihre etwaige Verb. mit den erstgenannten Felsarten liefs sich nichts feststellen. (Jahrb. f. Mineral. **X.** Beilageband. 440—53. Helsingfors. Mineral. Inst.) HAZARD.

G. Feliciani, *Chemische Analyse des Sauerwassers von Rom (Ponte Molle).* Das fragliche W. entspringt in drei Quellen, welche in 1000 ccm 0,7492 g, 0,5445 g, 0,5835 g freie und halbgebundene CO_2 enthalten. Sowohl die Menge der Gase, als auch die Menge des festen Rückstandes wechselt nicht unbedeutend mit der Jahreszeit, was dem schlechten Zustand der Quellen zuzuschreiben ist, welcher durch das Regenw.

beeinflufst wird. Die Quelle enthält in einem Liter Kochsalz = 0,266 94, Chlorkalium = 0,198 91, Chlorlithium = 0,011 46, Chlormagnesium = 0,154 61, Salpeter = 0,047 63, Borax = 0,019 04, Natriumbicarbonat = 0,645 37, Calciumbicarbonat = 0,841 11, Calciumsulfat = 0,146 27, Kiesels. = 0,031 03 g. Das W. verbraucht an Sauerstoff (Methode SCHULZE) 0,000 16 g. Das W. enthält ferner Spuren von Eisen, Mangan, Aluminium und geringe Spuren von Jod. (Gaz. chim. ital. **26**. I. 281—89. 16/5. [26/12. 95.] Rom. Univ.-Lab. f. Pharm. u. toxykol. Chem.) FROMM.

Analytische Chemie.

J. Walter, *Beitrag zur Erklärung der Sandmeyer'schen Reaktion.* Die Bildung von Chlorbenzol durch diese Rk. verläuft nach dem Vf. in der Weise, dafs Cu_2Cl_2 zunächst das Diazobenzolchlorid zu Phenylhydrazin reduziert, welches von dem gebildeten $CuCl_2$ bei Ggw. von HCl zu Chlorbenzol oxydiert wird unter Rückbildung von Cu_2Cl_2. Der Grund, dafs beim Diazobenzol nicht schon eine Spur Cu_2Cl_2 zur Zers. einer grofsen Menge der Diazoverb. genügt, mag darin liegen, dafs einerseits der Übergang in Phenol schon so leicht stattfindet, andererseits das Cu-Salz von dem öligen Chlorbenzol und den Nebenprodd. eingehüllt oder in unl. Verbb. übergeführt wird. In anderen Fällen, z. B. bei der Bildung von Chlorsulfoss., sind die entstehenden Prodd. ll., die Cu-Salze werden deshalb der Rk. nicht entzogen, u. es reicht hier oft eine minimale Menge derselben für den Prozefs aus (vgl. TOBIAS, **90**. II. 171). Den direkten Nachweis der Phenylhydrazinbildung konnte Vf. nicht führen; er folgert obige Theorie aus der von ihm neuerdings wieder durch Verss. festgestellten Chlorbenzolbildung durch Einw. von $CuCl_2$ oder $FeCl_3$ in salzsaurer Lsg. auf Phenylhydrazin. Da $FeCl_3$ mit Diazobenzol nicht wie Cu_2Cl_2 Chlorbenzol liefert, so schliefst Vf. aus der Rk. des Phenylhydrazins mit $FeCl_3$, dafs bei der SANDMEYER'schen Rk. nicht Phenylhydrazin zu Diazobenzol oxydiert und dieses mit Cu_2Cl_2 zu Chlorbenzol umgesetzt wird. — Zum *Nachweis des Phenylhydrazins* wird die Tartrazinreaktion empfohlen. Etwas dioxyweinsaures Na wird mit wenig HCl übergossen, von der zu prüfenden Fl. zugegeben und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Bei Ggw. von Phenylhydrazin ist dann die Lsg. gelb gefärbt oder zeigt einen Nd., beides in verstärktem Mafse, wenn man die nun auf dem Wasserbade erwärmte Probe zur Zers. des Überschusses an Dioxyweins. kurz kocht und mit dem gleichen Volum der zu prüfenden Fl. erwärmt, um die Phenylhydrazindioxyweins. in Phenylosazondioxyweins. überzuführen. Phenylhydrazinlsg. 1 : 1000 giebt bei Anwendung von 2 × 2 ccm noch einen starken gelben Nd., bei 1 : 10 000 und 2 × 2 ccm sehr deutliche Gelbfärbung und nach einigen Stunden gelbe Flöckchen. Bei Prüfung der Sulfos. kann mit ersterer Verd. starke Ausfärbung eines Flanellstreifens, mit letzterer noch die einiger Wollfäden erzielt werden.

Für die Bildung von Brombenzol nimmt Vf. den gleichen Verlauf der Rk. an. Jodbenzol bildet sich ohne Cu-Salz direkt aus Diazobenzol und HJ:

$$C_6H_5.N.NHCl + HJ = C_6H_5J + N_2 + HCl.$$

Vf. vermutet, dafs auch hier die Rk. sich unter Entstehung von Phenylhydrazin vollzieht:

$$1.\ C_6H_5N.N.Cl + 4HJ = C_6H_5NH.NH_2.HCl + 4J.$$
$$2.\ C_6H_5NH.NH_2.HCl + 4J = C_6H_5J + 3HJ + HCl + N_2.$$

Auch für die Bildung von Benzonitril aus Diazobenzol wird eine der Chlorbenzolbildung entsprechende Rk. vom Vf. angenommen. (J. pr. Chem. **53**. 427—30. 9/6. [März.] Basel.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Moulin, *Über eine neue Reaktion des Asparagins.* Wenn man zu Saccharin Schwefels. und darauf ein wenig Resorcin zusetzt und erhitzt, so nimmt die Fl. eine gelbgrüne Färbung an; verdünnt man darauf mit W. und sättigt mit NH_3 oder Soda, so tritt Fluoreszenz der Lsg. auf, die sich derjenigen des Resorcins nähert. Diese Beobachtungen haben den Vf. veranlafst, nach dem Körper zu suchen, welcher die Fluoreszenz in einer Süfsholzinfusion bewirkt. Um dabei Erwärmung zu vermeiden, wurden die l. kolloidalen Bestandteile des Süfsholzextraktes dialysiert; im Dialysate trat bei obiger Behandlung Fluoreszenz ein. Aber auch wenn ein durch öfteres Umkrystallisieren gereinigtes Asparagin wie das Saccharin behandelt wurde, entstand schöne grüne Fluoreszenz. Das Asparagin teilt demnach mit dem Saccharin und vielleicht auch mit anderen Verbb., wie dem Coffeïn, dieselbe Eigenschaft. (J. Pharm. Chim. [6.] **3**. 543. 1/6.) PROSKAUER.

Henry Bassett, *Eine verbesserte Methode der Prüfung von Anthracen.* Man oxydiert die Probe nach dem üblichen Verf. unter Anwendung von 15 g etwa 98%ig. absolut schwefelsäurefreier Chroms., verd. am nächsten Morgen mit 400 ccm W., läfst drei Stunden stehen, filtriert, wäscht nur mit W. und trocknet. Darauf spült man die Probe mit möglichst wenig Eg. in einen Kolben, giebt 2,5 ccm der Chromsäurelsg. (= 1,5 g Chroms.) hinzu, 10 ccm reine Salpeters., D. 1,42, u. kocht eine Stunde am Rückflufskühler. Die Lsg. wird am nächsten Morgen mit 400 ccm W. verdünnt, drei Stunden stehen gelassen, filtriert u. zuerst mit W., darauf mit kochender 1%ig. Kalilauge und zuletzt mit k. W. gewaschen, in eine flache Schale gespült, bei 100° getrocknet u. mit dem zehnfachen Gewicht reiner, konzentrierter (nicht rauchender) Schwefels. 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Man läfst über Nacht die Schale in feuchter Atmosphäre stehen, so dafs die Fl. W. anzieht, verd., filtriert, wäscht mit W., kochendem Alkali und h. W., trocknet und wägt. Nahezu reines Anthracen erleidet bei der Behandlung mit Chroms. und Salpeters. keinen weiteren Gewichtsverlust, technische Prodd. von Sorte A erleiden Verluste von meist unter 2%, solche von Sorte B von meist mehr als 2% vom Gewicht der Chinone bei der zweiten Oxydation. Das mit Salpeters. und Chroms. behandelte Prod. löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer klaren, orangefarbenen Fl., während bei nur einmaliger Oxydation das Prod. eine trübe, braune Lsg. giebt. (Chem. News **73**. 178 bis 179. 17/4. St. Andrews Hill. E. C.) BODLÄNDER.

L. Lindet, *Unterscheidung und Trennung der wichtigsten Pflanzensäuren.* Die *Weinsäure* kann durch die Unlöslichkeit ihres K-Salzes in einem Gemisch von Ä. und A. charakterisiert werden. Für die *Citronensäure* und *Äpfelsäure*, für welche ein ähnlicher Nachweis fehlte, hat Vf. in den Chinin- und Cinchoninsalzen ein gutes Mittel zur Unterscheidung und Trennung gefunden.

1. Kalter 95%ig. Methylalkohol l. nur 0,3% des sauren Chinincitrats, so dafs bei Zusatz von Chinin zu einer 2—2½%ig. Lsg. von Weins. in Methylalkohol zuerst Lsg. eintritt, beim Reiben aber bis 93% der theoretischen Menge des Salzes als voluminöser, kryst. Nd. ausgefällt werden. Bei Zusatz von überschüssigem Chinin entsteht das leichter l. neutrale Salz. Unter denselben Bedingungen bleibt das saure, äpfelsaure Chinin (Löslichkeit: 8,2%) gelöst. Die Ggw. der Äpfels. hindert etwas die Fällung des Citrates, so dafs bei Ggw. von 25%, 50%, 100% u. 200% der vorhandenen Menge der Citronens. an Äpfels. nur 99, 97, 94 und 83% des Citrats erhalten werden. Auch das saure Chininoxalat (Löslichkeit 9,2%) und das neutrale Oxalat (Löslichkeit 8,2%) bleiben unter denselben Bedingungen in Lsg. Die Ggw. von Oxals. hindert die Fällung des Chinincitrats mehr, als die der Äpfels.

2. Cinchonin fällt in methylalkoh. Lösung unter identischen Bedingungen die Äpfels. aus, wo Citronens. durch Chinin gefällt wird. Die Löslichkeit (2,5%) des äpfelsauren Cinchonins in 95%ig. Methylalkohol ist gröfser, als die des Chinincitrats.

Aber die anderen Cinchoninsalze sind so ll., daſs die Fällung durch Cinchonin als für Äpfels. charakteristisch bezeichnet werden kann.

3. Zur Trennung der verschiedenen SS. und zur Isolierung derselben aus einem Pflanzensaft wird letzterer erst im Vakuum eingedampft und in möglichst wenig Methylalkohol gel. Bei Ggw. von Weins. wird dieselbe erst durch das K-Salz entfernt, die übrigen SS. durch Bleiacetat gefällt, durch H_2S regeneriert und wieder in Methylalkohol gel. Ein bestimmtes Volum dieser Lsg. wird mit Methylalkol verd., bis der Säuregehalt der Lsg. ca. 2,5% beträgt, dann wachsende Mengen Chinin (bis höchstens 160—170% der vermuteten Menge Citronens.) zugesetzt, nach 24 Stdn. der kryst. Nd. abfiltriert und mit den Mutterlaugen die Operation wiederholt. Wenn kein Nd. entstanden ist, d. h. wenn Citronensäure nicht vorhanden ist, so wird die Äpfels. durch das Cinchoninsalz ausgefällt (maximale Mengen Cinchonin: 140—150% der vermuteten Menge Äpfelsäure). In dem Falle, wo beide SS. nebeneinander vorkommen, kann man die durch Chinin nicht mehr gefällte Lsg. mit Cinchonin versetzen, dessen Einw. durch das Chinin nicht gehindert wird. Aus den erhaltenen Chinin- und Cinchoninsalzen werden die freien SS. durch Verseifen mit NH_3, Fällen mit Bleiacetat und Zersetzen des Nd. mit H_2S regeneriert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1135—37. [18/5.*].) HESSE.

E. Beuttner, *Über eine Antipyrinreaktion der Ph. H. III.* Nach der neuen Schweizer Pharmakopöa sollen 2 ccm Antipyrinlsg. (1 : 1000) durch 1 Tropfen $FeCl_3$ rot gefärbt werden. Die als Reagens vorgeschriebene $FeCl_3$-Lsg. der Ph. (1 Tl. Liqu. ferr. sesquichlor. und 9 Tle. W.) giebt jedoch nur orange. Zur Erzielung der roten Färbung muſs der Liqu. ferri sesquichlor. unverdünnt angewendet werden. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34**. 171. 15/5. Basel.) v. SODEN.

H. Kiliani, *Über den Nachweis der Digitalisglucoside und ihrer Spaltungsprodukte durch eisenhaltige Schwefelsäure.* Vf. fand früher, daſs die mit englischer H_2SO_4 erzielten Farbenreaktionen der Digitalisglucoside manchmal bei verschiedenen Handelss. zu wünschen übrig lassen. Herr Dr. **Munkert** unters. auf Vfs. Veranlassung diese Eigentümlichkeit und fand die Ursache im Fe-Gehalt der H_2SO_4 bedingt. Reine konz. H_2SO_4, mit 1 Vol.-% einer Ferrisulfatlsg. (5 g Ferr. sulfur. oxyd. pur. in 100 ccm W. gel.) gemischt, ist ein sicheres Reagens auf Digitalisstoffe. Digitalinum verum färbt sich mit dem Reagens zuerst goldgelb, dann findet Lsg. mit roter Farbe statt, welche rasch in ein prachtvolles, tagelang beständiges Rotviolett übergeht. — Digitaligenin zeigt gleiche Rk., jedoch intensiver. — Digitoxin wird anfangs ganz dunkel, dann schmutzig braunrot. — Digitoxigenin wird langsam eigenartig rot mit starker Fluoreszenz. Digitonin und Digitogenin zeigen keine Färbung der H_2SO_4. — Diese Fe-haltige H_2SO_4 ist auch für die Anwendung der KELLER'schen Methode, wenn man Fe-haltigen Eg. anwendet (100 ccm Eg. und 1 ccm der Ferrisulfatlsg.), sehr vorteilhaft. Löst man Digitoxin (einige $^1/_{10}$-mg) in 3—4 ccm des eisenhaltigen Eg. u. schichtet darunter ein gleiches Vol. eisenhaltiger H_2SO_4, so entsteht an der Grenze beider Fll. eine dunkle Zone, über welcher nach einigen Minuten ein blauer Streifen erscheint. Nach 30 Minuten ist der ganze Eg. tiefblau, nach einigen Stunden blaugrün. Diese Reaktion, welche Digitoxigenin nicht giebt, ist ein Charakteristikum des aus dem Digitoxin gewinnbaren Spaltungsprod., der Digitoxose. Digitalinum verum und Digitaligenin färben unter gleichen Bedingungen nur die Schwefels. wie oben angegeben. Man kann hierdurch ein Gemenge von Digital. ver. und Digitoxin nebeneinander erkennen. Mittels dieser Rk. konnte Vf. seine Angabe, daſs die aus dem Digitalissamen dargestellten Glucoside kein Digitoxin enthalten, bestätigen. Ein aus den Blättern gewonnenes Glucosid verhielt sich gegen eisenhaltige H_2SO_4 wie Digitalin. ver. Vf. bemerkt ferner, daſs SCHMIEDEBERG's und MERCK's Digitoxin sich als identisch mit seinem β-Digitoxin (**95**. II. 368) erwiesen

haben, weshalb die Vorzeichen *α*- und *β*- zu streichen sind. (Arch. der Pharm. **234**. 273—77. 5/5. [11/3.].) v. SODEN.

B. A. van Ketel, *Beitrag zur Bestimmung von Milchzucker in Milch u. Milchprodukten.* Für die Best. des Milchzuckers in Milch u. anderen Fll. ist es nötig, vorher Eiweifsstoffe und Fette zu entfernen. Dies geschieht am besten durch gleichzeitigen Zusatz von Phenol u. Bleizucker. 50 ccm Milch werden mit 4 ccm Phenolum liquefactum u. mit 10 ccm einer 10%igen Bleizuckerlsg. versetzt, tüchtig durchgeschüttelt, filtriert und so lange ausgewaschen, bis Filtrat und Waschwasser 100 ccm betragen. Will man den Milchzucker mit FEHLING'scher Lsg. bestimmen, so entfernt man das Blei zunächst mit einigen Tropfen von Na_2SO_4-Lsg. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 151—53. Mai.) MUHLERT.

F. Sachs, *Einflufs der Temperatur auf die Polarisation des Zuckers.* Vf. weist darauf hin, dafs schon seit Jahren wiederholt von einzelnen Forschern die durch Temperaturdifferenzen bedingten Ungleichmäfsigkeiten bei den polarimetrischen Zuckerbestimmungen betont worden sind, dafs aber die Allgemeinheit diesen Mitteilungen wenig Bedeutung beigelegt hat. Eine Zuckerlsg. nimmt wie jede Fl. beim Erwärmen ein gröfseres Volum ein; ihre Polarisation nimmt dementsprechend ab. Eine Normallsg. von reinem Zucker, welche bei 17,5° C. 100° polarisiert, wird, wie rechnerisch festzustellen ist, bei 10° C. 100,11° und bei 35° C. 99,48° polarisieren. Die Ausdehnung der Glasröhre oder einer Messingröhre kommt als zu unbedeutend nicht in Betracht; dagegen ist die Frage von Wichtigkeit, ob die Temperatur nicht aufserdem eine direkte spezifische Einw. auf die Polarisationen der Zuckerlsgg. ausübt. Dahingehende Unterss. von A. O. v. WACHTEL führten zu einer Differenz von im Mittel 0,27° für 8° C., während die Ausdehnung der Fl. nur eine Differenz von 0,11° hätte ergeben müssen. Diesen Unterschied erklärte WACHTEL fälschlich durch die Ausdehnung der Quarzkeile am Polarisationsinstrument. Nachdem B. WARTZE in Warburg durch umfassende Verss. die Beobachtungen WACHTEL's bestätigte, entschlossen sich einzelne belgische Handelschemiker, beim Polarisieren die Temperatur zu beobachten und die Polarisationsangaben nach einer Tabelle zu korrigieren, in welcher Differenzen von 0,05° für je einen Temperaturgrad berechnet wurden. Vf. stellte, um die Berechtigung dieser Korrektion zu prüfen, Verss. an in einem Polarisationsrohr mit Metallmantel, wie es zu Inversionsbestimmungen üblich ist, so dafs die Lsg., von einer Wasserschicht umgeben, beim Polarisieren keine merkliche Temperaturveränderung erleiden konnte. Vf. fand im allgemeinen die Angaben WARTZE's bestätigt, hält es aber trotzdem für unstatthaft, einfach die Temperatur der zu polarisierenden Zuckerlsg. zu beobachten und danach in dem angegebenen Verhältnis das erhaltene Resultat zu korrigieren, da man auch noch die Temperatur, bei der die Auffüllung auf 100 ccm im Glaskolben geschah, berücksichtigen müfste, wie einschlägige Verss. beweisen. Bei verdd. Lsgg. ist natürlich der Einflufs weit geringer. (Z. Verb. Rübenzuck.-Ind. **1896**. 264—70. Brüssel.) HAEFCKE.

Eunm Subaschow, *Über eine Trennungsmethode der Galaktose und Arabinose.* Galaktosebenzhydrazid entsteht nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + C_7H_8N_2O = C_{13}H_{18}N_2O_6 + H_2O$, wenn man 1 Teil Galaktose mit der berechneten Menge Benzhydrazid und 20—25 Tln. 96%ig. A. im kochenden Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Nach 1½—2 Stunden ist alles flüssig; beim Erkalten scheidet sich etwas Galaktosebenzhydrazid aus, die Hauptmenge erst beim Eindampfen auf ½—¼ Volum. Nach dem Umkrystallisieren aus 96%ig. A. bildet die Verb. weifse, langgestreckte, rechteckige Plättchen; F. 178° C. unter Bräunung; zwl. in k. W.; ll. in h. W.; sl. in h. 96%ig. A.; wl. in k. 96%ig. A.; beim Auflösen in h. W. tritt eine teilweise Zers. ein. — Arabinosebenzhydrazid entsteht in der nämlichen Weise. Die Arabinose löst sich fast momentan auf, u. nach 15—20 Min. beginnt das Arabinose-

benzhydrazid, $C_{12}H_{16}N_2O_5$, zum Teil auszufallen. Nach weiterem, halbstündigem Kochen und Erkalten scheidet sich die Verb. vollständig aus. Nach dem Umkrystallisieren aus A. weifse, seidenglänzende, dünne Plättchen, F. 184° C., unter Zers.; swl. in k. W.; ll. in h. W.; fast unl. in k. 96%ig. A.; swl. in sd. 96%ig. A.; leichter l. in verd. h. A.; beim Auflösen in h. W. tritt teilweise Zers. ein. — Spaltung von Arabinosebenzhyrazid mit Benzaldehyd und direkte Darstellung der Arabinose mit Hilfe der Verbindungen aus verzuckertem Kirschgummi. 1 Teil Kirschgummi wurde mit 8 Teilen 2½%iger Schwefels. im Dampfbade 15 Stdn. lang erhitzt, darauf die Schwefels. mit $BaCO_3$ neutralisiert und das Filtrat mit Knochenkohle entfärbt. Die darauf wasserhelle Fl. wurde im Vakuum fast bis zur Trockne verdampft u. der Rückstand mit 4—5 Tln. 75%ig. A. digeriert. 100 ccm der klaren alkoh. Lsg. wurden mit 10 g Benzhydrazid im Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Es wurden 9,8 g Arabinosebenzhydrazid vom F. 184° C. erhalten. Die Spaltung mit Benzaldehyd unter Bildung von Benzalbenzhydrazid ging in verd. alkoh. Lösung glatt vor sich. — Trennung der Arabinose von der Galaktose. Dieselbe beruht auf der verschiedenen Schnelligkeit der Entstehung der Arabinose- und Galaktosebenzhydrazide, sowie der verschiedenen Löslichkeit dieser Verbb. Vf. erhitzte beispielsweise 200 g Gummi arabicum, welches bei der Oxydation mit Salpeters. viel Schleims. gab, mit 400 g 6%iger Salzs. im Dampfbade 6 Stdn. Nach dem Neutralisieren mit Bleicarbonat wurde das Filtrat mit Knochenkohle entfärbt und zu einem Sirup vom D. 1,168 eingedickt. 75 ccm desselben wurden mit 10 g Benzhydrazid und 75 g Wasser versetzt. Der sich nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur ausscheidende Nd. zeigte nach dem Reinigen den F. 184°. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896**. 270—73. Berlin. Lab. d. Ver. f. Rübenzuckerind.) HAEFCKE.

Causse, *Über die Bestimmung der Glucose.* Um die Abscheidung des Cu_2O zu vermeiden, hat GERRARD jüngst (folg. Ref.) vorgeschlagen, der FEHLING'schen Lsg. KCN zuzusetzen. Da jedoch KCN für sich schon FEHLING'sche Lsg. entfärbt, so läfst er KCN zuerst auf 10 ccm FEHLING'scher Lsg. einwirken, erhitzt zum Sd., fügt nach Verschwinden der blauen Farbe weitere 10 ccm FEHLING'scher Lsg. hinzu und führt dann die Zuckerbestimmung bis zur völligen Entfärbung zu Ende. Vf. hat bereits 1889 ein analoges Verf. vorgeschlagen, bei dem an Stelle von KCN Kaliumferrocyanid angewendet sind, das weder in der Kälte, noch in der Wärme auf FEHLING'sche Lsg. einw. u. selbst im Überschufs die Zuckerbestimmung nicht merklich stört. GERRARD's Verf. erfordert eine sehr subtile Ausführung u. ist gegenüber der Methode Vfs. nicht als ein Fortschritt zu betrachten. (J. Pharm. Chim. [6.] **3**. 433.) HEFELMANN.

A. W. Gerrard, *Cyankupferreagens zur Bestimmung der Glucose.* Das früher (**93**. I. 445) beschriebene Reagens ist nicht sehr haltbar, infolge dessen Vf. sein Verf. geändert hat. Dasselbe gründet sich auf folgende Thatsachen:

Beim Versetzen einer Cyankaliumlsg. (4KCy) mit $CuSO_4$ bis zum Verschwinden der blauen Farbe bildet sich ein Doppelsalz $CuCy_2.2KCy$, welches sehr beständig ist. Es wird weder durch Alkk., noch H_2S oder $(NH_4)_2S$ zers.; mit Mineralss. entsteht ein weifslicher Nd. Wendet man an Stelle der $CuSO_4$-Lsg. FEHLING'sche Lsg. an, so verschwindet gleichfalls die blaue Färbung unter Bildung desselben Doppelsalzes; die Lsg. giebt dann, mit reduzierenden Zuckerarten aufgekocht, keinen Nd. von CuO. Nimmt man hierzu die doppelte Menge FEHLING'sche Lsg., als durch KCy entfärbt wird, so erhält man eine neue Lsg., welche ebenfalls beim Kochen mit Glucose entfärbt wird, ohne einen Nd. von CuO zu geben. Ausführung: 10 g FEHLING'sche Lsg. und 40 g W. werden in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt u. allmählich unter Kochen mit einer 50%ig. KCy-Lsg. bis zur Entfärbung oder bis zu einer sehr schwachen Bläuung versetzt (kein Überschufs KCy!); dann fügt man weitere 10 g

FEHLING'scher Lsg. hinzu und läfst unter beständigem Kochen aus einer graduierten Röhre den Urin oder die zuckerhaltige Lsg. bis zum Verschwinden der blauen Farbe zufliefsen. (Pharmazeut. Journal **1895**. April; J. Pharm. Chim. [6.] **3**. 250—51. 1/3.) V. SODEN.

L. Sostegni, *Über die Bestimmung des Glycerins in Wein und Bier mittels des Refraktionsindex.* Vf. löst das auf die gewöhnliche Methode extrahierte Glycerin in W. und füllt zu einem bestimmten Volum auf. Hierauf wird der Refraktionsindex der Glycerinlsg. sowohl, als auch von reinem W. bestimmt, die Differenz beider Indizes bis zur sechsten Dezimale berechnet und durch den Koeffizienten 0,001 25 dividiert. Die erhaltene Zahl entspricht dem Prozentgehalt der Lsg. an Glycerin. (Staz. sperim. agric. ital. **29**. 318—22. 20/5. [März.] Avellino. Chem. Lab. d. k. Schule f. Weinbau u. Önologie.) FROMM.

J. Lifschütz, *Zur Wollfettanalyse.* Vf. behält sich vor, auf v. COCHENHAUSEN's Kritik seiner Unterss. (**96**. I. 938), bezüglich deren Ergebnisse und der daraus gezogenen Schlüsse Vf. nichts zurücknimmt, später einzugehen, wenn die Zus. des Wollfetts mehr aufgeklärt ist. Zu dieser Aufklärung tragen Ausdrücke wie „Unverseifbares" oder „schwer und leicht verseifbare Ester" nichts bei. Das technologische Gewerbemuseum in Wien hat sich auf den nämlichen Standpunkt wie Vf. gestellt, dafs nämlich das Verf. von HERBIG den Anforderungen, welche man an eine brauchbare Analyse stellen mufs, nicht entspricht, und wird darüber demnächst berichten. Die Erhitzungsdauer der Verseifungsversuche des Vf.'s währte, wie bei HERBIG und v. COCHENHAUSEN, drei Stunden. v. COCHENHAUSEN scheint anzunehmen, dafs die Verseifung des Wollfettes in der Abhandlung von DARMSTÄDTER und LIFSCHÜTZ (**96**. I. 400) nach dem Druckverf. von HERBIG u. v. COCHENHAUSEN vorgenommen sei; dieses ist nicht der Fall. Alle Verseifungen wurden ohne Druck bei niedriger Temperatur ausgeführt. (DINGL. Pol. J. **300**. 191—92. 22/5.) V. SODEN.

J. Alfred Mjöen, I. *Zur Kenntnis des in Secale cornutum enthaltenen fetten Öles.* Das mittels PAe. extrahierte dicke, fette Öl hatte D^{15}. 0,9254, Säurezahl 4,95, Verseifungszahl 178,4, Jodzahl 71,08, Esterzahl 173,45 etc., F. der Fettss. 39,5—42°, Verseifungszahl derselben 182,43. Neben geringen Mengen Cholesterin wurden Glyceride der Palmitins., Öls. u. einer noch nicht isolierten Oxyfetts. gefunden.

II. *Über das fette Öl aus den Samen von Strophantus hispidus.* Dieses tief grün gefärbte Öl hatte D^{15}. 0,9285, Säurezahl 38,1, Verseifungszahl 187,9, Jodzahl 73,02, F. der freien Fettss. 28—30°. Es bestand im wesentlichen aus den Glyceriden der Öls. und Palmitinsäure.

III. *Zur Kenntnis des fetten Öles aus dem Samen von Hyoscyamus niger.* Die untersuchten gelben, dickflüssigen Öle trockneten rasch an der Luft, zeigten schwache Fluoreszenz und saure Rk., D^{15}. 0,939, Säurezahl 7,9, Verseifungszahl 170,4, Jodzahl 138. Gefunden wurden Glyceride der Öls., Palmitins. und einer noch unbekannten ungesättigten Säure. (Arch. der Pharm. **234**. 278—89. 5/5. [10/3.] Braunschweig. Techn. Hochschule. Chem.-pharm. Lab. von H. BECKURTS.) V. SODEN.

John Heron, *Über die Bestimmung und die Veränderung des Hopfengerbstoffes und die Wirkung des Hopfengerbstoffes beim Würzekochen.* 10 g Hopfen werden in einer auf 1005 ccm geaichten Flasche mit 900 ccm sd. dest. W. durchgeschüttelt, in einem kochenden Wasserbade eine Stunde lang unter zeitweiligem Umschütteln digeriert, darauf bei 15,5° aufgefüllt und nach guter Durchmischung möglichst blank filtriert. 100 ccm entsprechen 1 g Hopfen. 10 g Hopfen nehmen nach vollständiger Auslaugung 5 ccm ein. Vf. umgeht das sonst übliche öftere Aufkochen, um eine Veränderung des Hopfengerbstoffes zu verhüten. Letzterer wird sodann mit Chamäleonlsg. bei Ggw. von Indigo bestimmt. Die aufser dem Hopfengerbstoff in der Lsg. vorhandenen oxydierbaren Stoffe werden durch Umschütteln mit einer mit Salz ge-

sättigten Gelatinelsg. und Hinzufügen von etwas Schwefels. oder Salzs. ausgeschaltet. Durch Schütteln der Fl. mit etwas reinem Kaolin wird ein rasches und blankes Filtrieren ermöglicht. Die Chamäleonlsg. enthält 1 g im Liter und wird auf $^1/_{10}$-N.-Oxalsäurelsg. eingestellt; 10 ccm $^1/_{10}$-N.-Oxalsäurelsg. verlangen 31,6 ccm Chamäleonlsg. Für die Indigolsg. werden 5 g des reinsten Indigocarmins in 500 ccm W. gel., mit 50 ccm konz. Schwefels. versetzt und zu 1 Liter verd. 20 ccm dieser Lsg. sollen 20 ccm Chamäleonlsg. verbrauchen. Für die Gelatinelsg. werden 25 g Nelson-Gelatine 6 Stunden in 250 ccm W. eingeweicht, auf dem Wasserbade zur Lsg. gebracht, mit NaCl gesättigt, mit einer gesättigten Kochsalzlsg. aufgefüllt, durchgeschüttelt und nach mehrtägigem Stehen blank filtriert. Die verd. Schwefels. enthält 50 g konz. S. im Liter. — **Ausführung der Titration:** 50 ccm Hopfenauszug werden in einer flachen Porzellanschale von etwa 1 Liter Inhalt mit 20 ccm Indigolsg. und 100 ccm W. versetzt. Darauf läßt man die Chamäleonlsg. rasch unter Umrühren aus einer Bürette zufließen. Gegen Ende der Rk. geht die Farbe durch Gelbgrün in Goldgelb über. Man nimmt das Mittel aus 2 Bestimmungen, zieht von den verbrauchten ccm Chamäleon die auf die 20 ccm Indigolsg. entfallenden ab, multipliziert mit 2 und erhält so die Gesamtmenge der in 100 ccm des Auszugs enthaltenen oxydierbaren Substanz (a). Sodann werden 100 ccm des Auszugs in einer weithalsigen Flasche mit 100 ccm Gelatinelsg. versetzt, gut durchgeschüttelt und ferner mit 50 ccm verd. Schwefels. und einem Theelöffel Kaolin versetzt und nach abermaligem Durchschütteln filtriert. 100 ccm des Filtrates werden in einer Porzellanschale mit 20 ccm Indigolsg. und 500 ccm dest. W. versetzt und wie vorher filtriert. Das Mittel aus 2 Bestimmungen, weniger der auf die Indigolsg. entfallenden Chamäleonmenge, multipliziert mit 2,5, ergiebt die zur Oxydation der in 100 ccm Hopfenauszug enthaltenen oxydierbaren Substanzen, außer der dem Hopfengerbstoff nötigen Chamäleonmenge (b). Die zur Oxydation des Hopfengerbstoffes in 100 ccm Auszug nötige Chamäleonmenge ist also a—b. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, drückt Vf. die Chamäleonmenge aus durch die Oxalsäuremenge, die zu deren Oxydation erforderlich ist. Ist c die Menge des zur Oxydation von 10 ccm $^1/_{10}$-N.-Oxals. nötigen Chamäleons, und wurden 10 g Hopfen zur Herstellung von 1000 ccm Hopfenauszug benutzt, so ist der Prozentgehalt des Hopfens an Tannin, ausgedrückt als reine Oxals. $x = (a\text{-}b) \times 6{,}3$. Auch die Gelatinelsg. ist gegen Chamäleon zu prüfen, und event. eine entsprechende Korrektur anzubringen. — **Veränderungen, die der Gerbstoff beim Lagern des Hopfens erleidet.** Mit Hilfe der vorstehenden Methode bestätigte Vf. die bekannte Thatsache, daß der Hopfengerbstoff beim Lagern abnimmt. Am meisten scheint dies im ersten Jahre der Fall zu sein. Es giebt noch keine brauchbare Methode, den Hopfen vor der Zers. zu schützen, dagegen fand Vf., daß der auf der Stange geschwefelte Hopfen nicht so rasch verdirbt, als ungeschwefelter. — **Der Einfluß des Hopfengerbstoffes auf die Würze in der Pfanne.** Vf. überzeugte sich durch eigene Verss., daß der Hopfengerbstoff nicht einen einzigen l. Eiweißkörper der Würze beim Kochen ausfällt, dagegen scheint derselbe mit stickstoffhaltigen Bestandteilen der Würze, und zwar mit den Peptonen eine l. Verb. einzugehen. Vf. nennt diese in org. SS., also auch in der Würze vollkommen l. Verb. *Tannopepton*. Da dasselbe durch die Gärung nicht verändert wird, ist es auch im fertigen Bier unverändert anzutreffen, weshalb sich der Gerbstoff in allen normal gehopften Bieren nicht in freiem Zustande, sondern in der genannten Verb. findet. Es ist also nicht richtig, auf Grund der Thatsache, daß fertige Biere auf Zusatz von Eichengerbstoff einen dicken Nd. von Gerbstoffeiweiß liefern, anzunehmen, daß dieselben keinen Gerbstoff enthalten.

Einen Zusatz von Eichentannin zur Würze in der Hopfenpfanne bei Verwendung eines gerbstoffarmen Hopfens verwirft Vf. streng. Das Tannopepton soll Ursache der sogen. Glutintrübung sein, die bei der Abkühlung des Bieres eintritt. An sich hält

Vf. den Hopfengerbstoff in der Pfanne für vollständig wertlos, mifst ihm aber eine gewisse Bedeutung bei als Indikator für die übrigen Hopfenbestandteile, Harze und Bitterstoffe des Hopfens. (Journ. of the Federated Institutes of Brewing **1896**. 162; Wchschr. Brauerei **13**. 497—99. 22/5. [Referent WINDISCH.].) HAEFCKE.

L. Lewin, *Über eine forensische Strychninuntersuchung.* Vf. bemerkt zu der unter obigem Titel erschienenen Abhandlung von MANKIEWICZ (**96**. II. 1094), dafs das ihm vom Gericht auf Antrag des gegnerischen Anwaltes zur erneuten Unters. übersandte „angeblich krystallinische" Strychnin, welches sich auf zwei Uhrgläschen befand, nach seiner mit Dr. ESCHBAUM vorgenommenen Unters. weder krystallinisch, noch Strychnin gewesen sei. Nur diese beiden Präparate wären damals für ihn und das Gericht von Bedeutung gewesen. Alle weiteren Unterss. wären mit dem im privaten Besitz des Herrn MANKIEWICZ befindlichen reservierten Material, welches als gehaltreicher richtiger dem Gericht gleich mit eingesandt worden wäre, vorgenommen worden. Halbwegs rein dargestelltes Strychnin hält sich für toxikologische u. chemische Unters. zwei Jahre lang. Ob die Aufbewahrungsräume mancher Gerichte ein Präparat hierin ungünstig beeinflussen können, vermag Vf. nicht zu beurteilen. Die Mitteilung des Herrn MANKIEWICZ hat zur Aufklärung der Affaire nichts beigetragen. (Arch. der Pharm. **234**. 272. 5/5. [27/2.] Berlin.) v. SODEN.

Robert Otto, *Das Verhalten des Narkotins und Papaverins bei dem Stas-Otto'schen Verfahren der Ausmittelung der Alkaloide.* Vf. hatte im Nachtrage zur 6. Auflage seiner: „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und Erkennung der Blutflecken", auf Seite 252 angegeben, dafs auch Papaverin zu denjenigen Alkaloiden gehöre, die aus weinsaurer Lsg. in beachtenswerten Mengen in Ä. übergingen. Das ist nicht richtig; das zu den damaligen Verss. benutzte, von GEHE bezogene Papaverin bestand im wesentlichen aus Narkotin, welch' letzteres in weinsaurer Lsg. in erheblicher Menge mittels Ä. ausgeschüttelt werden kann. Ä. nimmt unter gleichen Bedingungen vom Papaverin nur sehr wenig auf. Auch beim Ausschütteln des Papaverins aus alk. Lsg. ist Ä. nicht sehr geeignet; man wendet besser Chlf. an. (Arch. d. Pharm. **234**. 317—20. 5/5. [31/3.] Braunschweig. Lab. f. synth. u. pharm. Chemie d. techn. Hochschule.) v. SODEN.

Technische Chemie.

Watson Smith, *Eine Untersuchung der relativen Verwandtschaften im Falle gewisser Salze von Ammonium und Wolle. Teil II.* Im Anschlufs an die Besprechung der Versuche zur besten technischen Gewinnung von Salzs. und Ammoniak aus Chlorammonium (**96**. I. 684) behandelt der Vf. auch das Verf. von OTTO N. WITT. Nach demselben wird aus Chlorammonium durch Erhitzung mit einem Überschufs von Phosphors. Salzs. ausgetrieben, und aus dem entstandenen Ammoniumphosphat wird durch stärkeres Erhitzen Ammoniak entwickelt, während Phosphors. zurückbleibt, die von neuem zur Zerlegung von Salmiak (vom Ammoniaksodaprozefs) benutzt werden kann. Die Ausbeute an freier Salzs. läfst sich nach Versuchen des Vf. nach 7 mal wiederholter Ausführung des Kreislaufes der Rkk. mit derselben Phosphors. auf den theoretischen Wert steigern; doch sinkt dieselbe in einzelnen Fällen auf 80%. Die Ursache der unvollkommenen Salzsäuregewinnung in einzelnen Fällen ist auf die gleichzeitige Entbindung von Salzs. und Ammoniak, d. h. auf die Sublimation von Salmiak durch zu starke Erhitzung des Gemisches zurückzuführen. Die Ausbeute an freiem Ammoniak variierte in den nämlichen Versuchen zwischen 26 und 83% und betrug im Mittel 58%. Die unvollkommene Wiedergewinnung des freien Ammoniaks ist gleichfalls teilweise auf die Sublimation von Salmiak zurückzuführen, hauptsächlich aber darauf, dafs der grofse Überschufs an freier

Phosphors., der für die Entbindung der Salzs. nötig ist, das Ammoniak sehr hartnäckig zurückhält. — Gefäſse aus Glas werden von der sirupösen Phosphors. bei der zur Entbindung des Ammoniaks notwendigen Rotglut zerstört; Platingefäſse werden wenig, Silbergefäſse gar nicht angegriffen.

Die Auffassung der **Wolle** als einer Amidos., $X<^{NH_2}_{COOH}$ oder als einer Verb., die leicht in eine Amidos. übergeht, läſst sich durch zahlreiche Überlegungen und Beobachtungen stützen. So nimmt Wolle in einem Dichromatbade leicht Chroms. auf, während neutrales Chromat gel. bleibt. Die Chroms. sättigt die Amidogruppe der Wolle, so daſs die so gebeizte Wolle saure Farbstoffe nicht aufzunehmen vermag, was durch die Praxis bestätigt wird. Ist aber, wie bei der Alizarinfärberei, ein Reduktionsmittel — Weinstein — zugegen, so wird dasselbe durch die Chroms. oxydiert, und das Chrom geht in eine Base, das Chromihydroxyd, über, welche die Carboxylgruppen der Wolle sättigt, so daſs die Amidogruppen für die Bindung der Phenole etc. frei werden. Die basische Natur der Wolle ergiebt sich daraus, daſs nach Versuchen des Vfs. beim Kochen von Wolle mit Ammonsulfatlsgg. weit mehr Ammoniak entbunden wird, als wenn man die Wolle und das Ammonsulfat jedes für sich unter sonst gleichen Bedingungen kocht. Es gelang, durch Kochen mit Wolle aus einer Ammonsulfatlösung 16,12 Ammoniak zu entbinden, wovon 13,12 % dem Einfluſs der Wolle zuzuschreiben sind, während 3 % aus der Wolle und aus dem Ammonsulfat für sich beim gleich langen Erhitzen entwichen. Auf die basische, durch die Ggw. der Amidogruppen bedingte Natur der Wolle ist es wohl auch zurückzuführen, daſs Wolle Schwefels. aus verd. Lsg. anzieht und sehr fest zurückhält, während sich die Ggw. von freien oder latenten Carboxylgruppen in der groſsen Angreifbarkeit der Wolle gegenüber fixen Alkalien verrät. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 245—47. 30/4. London Section [13/4.*].) Bodländer.

G. Oddo, *Über hydraulische Cemente.* Erwiderung auf die Kritiken von A. Cossa (vgl. **96**. I. 399) und O. Rebufatt (vgl. **96**. I. 523) ohne neue Experimente. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. I. 331—39.) Fromm.

Parker C. Mc. Ilhiney, *Der Cassel-Hinman-Gold- und Bromprozeſs.* Das Verf. dient zur Au-Extraktion aus geringen Erzen und solchen, die das Au nicht bei der Amalgamierung abgeben. Zu letzteren gehören die Tellurerze von Kolorado, die deshalb auf nassem Wege entweder durch den Chlor- oder Cyanidprozeſs extrahiert zu werden pflegten. Der Cyanidprozeſs liefert leider keine genügend hohe Ausbeute, weshalb der Chlorprozeſs meist vorgezogen wurde, u. zwar in der geeignetsten Form des sogen. Barrelprozesses, bei welchem das Erz in rotierenden Trommeln mit W., Chlorkalk und H_2SO_4 extrahiert wird. Br l. nach T. K. Rose's Verss. mehr Au als Cl. Gesättigtes, d. h. 0,76 %ig. Cl-Wasser l. 57,6 Tle. Au, während gesättigtes, d. h. 0,2 %ig. Br-Wasser 58,1 Tle. Au löst. Br wirkt schwächer oxydierend, als Cl und l. aus Pyriten Au in Form von $AuBr_3$ leicht heraus, ohne die Pyrite selbst stark anzugreifen, wie es Cl-Wasser thut. Wegen des hohen Preises des Br ist es unbedingt nötig, das Br wiederzugewinnen, indem man die Lsg., welche zur Au-Extraktion gedient hat, mit Cl oder einem anderen Oxydationsmittel, sowie mit S. versetzt u. das in Freiheit gesetzte Br mit Dampf abbläst. Die Br-freie Au-Lsg. ist sehr geeignet zum Ausfällen des Au, das in der Regel durch FeS bewirkt wird. Zum Freimachen des Br aus den Au-haltigen Br-Wässern dienen Cl oder Chlorkalk und S., $KMnO_4$ und S. etc. Der Bromprozeſs soll den Chlorprozeſs schon in naher Zukunft verdrängen. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 451—56. Mai. [24/3.] Columbia N. Y. School of Mines Univ.) Hefelmann.

Charles Margot, *Bemerkungen über die galvanische Verkupferung des Aluminiums.* Vf., welchem die Arbeiten Nessen's aus den Jahren 1893 und 1894 unbe-

kannt geblieben sind, erkennt die Priorität NEESEN's (nachst. Ref.) an, nimmt für sich jedoch das Verdienst in Anspruch, eine praktische Form für das HCl-Verf. angegeben zu haben. Er zeigt, daſs die von NEESEN (nachst. Ref.) hervorgehobenen Unterschiede in der Ausführung des HCl-Verf. praktisch von groſsem Belang sind. Nach NEESEN's HCl-Verf. erhält man keinen dauerhaften Cu-Überzug. (Arch. Sc. phys. Genève [4.] 1. 432—33.) HEFELMANN.

F. Neesen, *Verkupferung des Aluminiums.* Das von Ch. MARGOT jüngst beschriebene Verf. zur Verkupferung des Al (**96**. I. 336) ist vom Vf. bereits 1893 im Prinzip angegeben worden (**94**. I. 883). In der Ausführung des Verf. unterscheiden sich Vfs. und MARGOT's Verfahren jedoch in folgenden drei Punkten: 1. Um Al angreifbar zu machen, hat Vf. KOH-Lsg. vorgeschlagen, während sich MARGOT der HCl bedient. Auch Vf. hat die Wirksamkeit verd. HCl vorausgesehen und thatsächlich erprobt. — 2. Vf. hat das Al nicht vorher durch Alkalicarbonat gebeizt, was MARGOT für vorteilhaft erachtet. — 3. MARGOT taucht das Al nur sehr kurze Zeit in W., um den Überschuſs der HCl abzuwaschen, während Vf. den Überschuſs durch Schütteln des Al entfernt. (Arch. Sc. phys. Genève [4.] 1. 428—31. [April.] Berlin. Univers.) HEFELMANN.

Franz Lafar, *Die künstliche Säuerung des Hefegutes der Brennereien.* Der Brenner, welcher genötigt ist, seine Hefe selbst herzustellen, bereitet sich aus Grünmalz eine süſse Maische in einer Menge, welche ungefähr 10% der zu vergärenden Hauptmaische ausmacht. Bevor dieselbe mit der zu vermehrenden Hefe versetzt wird, muſs sie einer Vorbehandlung, der „Säuerung", unterworfen werden. Letztere ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Um die im Grünmalze vorhandenen Sporen bildenden Bakterien, in erster Linie die Buttersäureerreger, zu unterdrücken, nimmt man die Milchsäurebakterien zu Hilfe, die bei einer ihrem Wachstum am meisten günstigen Temperatur von 50° C. zu halten sind. Da aber die Milchsäurebildner sehr empfindlich gegen die Temperatur von 70° C. sind, bis zu der vorher aufgemaischt worden war, u. bei der man die Maische zum Zwecke der Verzuckerung ca. 2 Stdn. gehalten hat, und man daher in dem Augenblicke, wo der Inhalt des Hefebottichs wieder auf 50° C. abgekühlt ist, nur wenige Milchsäurebakterien in der Fl. haben wird, so setzt man der auf 50° abgekühlten, verzuckerten Maische die Reinkultur einer ausgewählten Rasse von Milchsäurebakterien zu. Hierzu dient ein als *„Bacillus acidificans longissimus"* bezeichnetes Stäbchen, über das Vf. Näheres noch mitteilen wird. Diese Spezies hat mit den bisher beschriebenen Arten, welche an der Milchsäuerung beteiligt sind, die Eigenschaft gemein, aus Zucker Milchsäure abzuspalten; letztere unterscheiden sich von dem Bac. acidifii longiss. u. a. dadurch, daſs sie unter den gekennzeichneten Umständen in Maische überhaupt gar nicht oder nur spärlich gedeiht u. S. erzeugt. Verss. in der Praxis haben die Anwendbarkeit des Verf. für Brennerei ergeben. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II.] 194—96. Physiol. Lab. kgl. Vers.-Stat. f. Gärgewerbe Hohenheim.) PROSKAUER.

G. Kerr-Thomas, *Über Sammlung und Verwendung von Kohlensäure in Brauereien.* Die in reichlicher Menge aus den Gärbottichen kommende CO_2 hat einen starken, wenn auch keineswegs unangenehmen Geruch, hauptsächlich nach A., und thatsächlich geht eine merkliche Menge A. in Lsg., wenn man das Gas durch W. leitet. Das Gas scheint bis zu einem gewissen Grade mit Äthern beladen zu sein, die vom Bier nicht gel. werden. Um die Gärungs-CO_2 zur Darst. von Sodawasser zu verwenden, muſs CO_2 sorgfältig gereinigt werden. A. wird am besten durch Absorption mittels konz. H_2SO_4 zurückgehalten, wobei sich Äthylschwefelsäure bildet; darauf streicht das Gas durch eine verd. Lsg. von $KMnO_4$ und Na_2CO_3, wodurch es geruchlos und säurefrei wird. — Die Anlage zur CO_2-Gewinnung besteht aus dem Sammelapp. in den Gärbottichen, den Reinigungsapp., den Kompressoren

und der Flaschenabfüllvorrichtung. Die Gärbottiche der bisherigen Art können beibehalten werden; sie können oben offen oder mit Glas gedeckt sein, wenn sie klein sind, oder mit geöltem Leinentuch bei grofsen Mafsverhältnissen.

Nur mufs der Hefeauftrieb drei Fufs unter der Bottichhöhe sein, damit sich CO_2 gut ansammelt. Die Sammelvorrichtung besteht aus einem kleinen Cu-Schirm, der an einer leichten Kette so aufgehängt ist, dafs er (bei Obergärung) mit dem Steigen und Fallen der Hefe auf- u. abgelassen werden kann. In manchen Fällen ist auch das Würzeabflufsrohr für die Fortleitung des Gases vom Bottich zum Kompressor zu benutzen. Die Sättigung des Bieres mit CO_2 nimmt 15—20 Stunden, höchstens aber 36 Stdn. in Anspruch; nachher geht die Gärung stark vermehrt in den folgenden 24—36 Stdn. vor sich. In dieser letzteren Zeit sammelt man die CO_2, bis das Bier abgeschwäumt oder in die Reiniger abgelassen wird. Das aus den Bottichen abgezogene Gas wird durch ein Saugrohr in einen dreicylindrigen Kompressor abgeführt, von denen jeder Cylinder den Druck um die gleiche Stärke erhöht bis zu der zur Verflüssigung der CO_2 nötigen Höhe. Die Reiniger sind zwischen den 1. und 2. Kompressionscylinder eingeschaltet.

Zuerst passiert CO_2 eine Reihe mit W. beschickter gufseiserner Gefäfse, in denen Unreinigkeiten und Hefeteilchen zurückbleiben, darauf folgt die bleierne H_2SO_4-Batterie zur Entfernung der Ä. und Riechstoffe, dann passiert das Gas Lsgg. von $KMnO_4$ u. Na_2CO_3 und wird endlich nach dem Trocknen in die beiden Endcylinder des Kompressors übergeführt u. dort verflüssigt. So gereinigt, zeigt es 99,88% CO_2 und 0,12% Luft. — Die CO_2 kann verwendet werden zur Darst. von Mineralwasser, als Kälteerzeugungsmittel, zum Heben von Bier, zum Imprägnieren von Flaschenbier, zum Konservieren von Fleisch und sonstigen Nahrungsmitteln in Eisschränken etc. Verbindet man eine Mineralwasserfabrik direkt mit der Brauereianlage, so ist die vorgängige Verflüssigung der CO_2 entbehrlich. Der Gewinn soll 100% übersteigen. (Journ. of the federated Inst. of Brewing **1896**. 6; Z. ges. Brauw. **19**. 258—60.)
HEFELMANN.

Wilhelm Windisch, *Das Fluorammonium in der Brauerei. Untersuchung des „Konservierungssalzes" von Alfred Vacano in Wien und Warnung vor dem Ankauf und der Benutzung desselben zur Bierkonservierung.* VACANO bringt ein chemisch reines u. ein technisch reines Konservierungssalz in den Handel, die 76,57% $(NH_4)_2SiF_6$ und 23,43% NH_4F enthalten u. wahrscheinlich identisch sind mit dem von HEFELMANN (**95**. I. 1081) erwähnten KÖNIG's Technical Antiseptical Salt u. KÖNIG's Pure Antiseptical Salt, welche 85% $(NH_4)_2SiF_6$ und 15% $NH_4F.HF$ enthalten. VACANO empfiehlt dasselbe zur Konservierung des Bieres in Gaben von 0,5—2 g pro Hektoliter als Zusatz zur Kühlschiffwürze, zum Hefewaschen, als Zusatz zum Weichwasser, zum Reinigen der Gebinde, Gefäfse etc. Für das Bier selbst dürfte die Wirkung der VACANO'schen Salze schon aus theoretischen Gründen gering sein, vor allem Hefetrübung nicht hintanhalten, da sich Hefen an F-Salze gewöhnen. Will man F-Salze zur Reinigung von Gefäfsen oder zur Befreiung der Hefen von Bakterien verwenden, so empfiehlt es sich, reines NH_4F anzuwenden und nicht die weit weniger wirksamen Gemische von NH_4F mit $(NH_4)_2SiF_6$. (Wchschr. Brauerei **13**. 450—51. Berlin.)
HEFELMANN.

C. J. Lintner, *Bericht über Untersuchungen auf dem Gebiete der Bierbrauerei.* Umfafst die Unterss. aus dem Jahre 1895. (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 148—55.)
HEFELMANN.

Antonio Fonseca, *Über die Abkühlung von Most bei der Weinbereitung in heifsen Ländern. Abkühlung des Mostes aufserhalb des Gärungsgefäfses.* Um die Störungen zu vermeiden, welche durch zu hohe Temperaturen während der Gärung des Weines verursacht werden, stellt Vf. eine Reihe von Verss. zur Abkühlung des

gärenden Mostes an. Die Verss. werden eingeteilt in Abkühlungsverss. innerhalb u. aufserhalb der Gärungsgefäfse. In der vorliegenden Abhandlung behandelt Vf. nur die Abkühlung aufserhalb des Gärungsgefäfses. Eine solche Abkühlung wird zu erreichen gesucht durch Zirkulation des Mostes in Berührung mit der Luft. Vf. nennt dieses Verf. Rimontaggio, kann aber damit keinen oder nur unerhebliche Vorteile erreichen. Bessere Resultate werden erzielt bei der Zirkulation des Mostes über geschlossene Gefäfse, welche dem Most Wärme entziehen können. Vf. erörtert die Konstruktion solcher Kühlgefäfse des Näheren und stellt die Anforderungen, welche bei der Anfertigung solches Kühler zu erheben sind, auf. (Staz. sperim. agric. ital. **29**. 185—223. 22/4. [19/3.].) Fromm.

J. **Lefèvre**, *Eine Studie über Glycerin*. Kurze Zusammenstellung der bekannten wichtigsten Fabrikationsmethoden und Verwendungen des Glycerins. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **3**. 105—9.) Schmitz-Dumont.

D. **Holde**, *Die Verseifbarkeit und die Verseifungszahl flüssiger Fette*. Durch wiederholte Verseifung von Ricinusöl, Leberthran und Fischthran durch $^1/_4$-stündiges Kochen mit alkoh. $^1/_2$ N.-KOH-Lsg., sowie nach dem von Henriques (**96**. I. 400 u. 1116) gegebenen Verf. der kalten Verseifung prüfte Vf. die von Henriques gegen die Verseifung durch $^1/_4$-stündiges Kochen (loc. cit.) erhobenen Einwände, dafs auf diesem Wege die Verseifung nicht vollständig sei, beim Arbeiten ohne Kühler durch erfolgende Konzentration der Fl. Einw. des KOH auf den A. das Resultat beeinträchtige, u. dafs eine tiefergehende Zers. der Fette, erkenntlich an dem Braunwerden der Fl., öfters einträte. Für die genannten Fette ergab die Untersuchung folgendes Resultat: 1. Die nach einem beliebigen Verf. ($^1/_4$- oder 1-stündiges Kochen mit oder ohne Rückflufskühler, oder kalte Verseifung) an je einem Tage ausgeführten Doppelverss. differierten bei gleichartig ausgeführten Bestimmungen im Maximum um drei Einheiten der Verseifungszahl, nur in 5 Fällen unter 35 mehr als eine Einheit. — 2. Die zu verschiedenen Zeiten, z. B. mehrwöchentlichen Zwischenräumen, festgestellten Zahlen wichen im Maximum bei Ricinusöl und Leberthran um 1%, bei Fischthran um 1,5% voneinander ab. — 3. Die Mittelwerte für jede Versuchsart stimmten so gut zu einander, dafs die Bedenken von Henriques hier nicht zutreffen. Als bester Indikator bei Titration sehr dunkler Lsgg. erwies sich Alkaliblau 6b von Höchst a/M.; 3 ccm 2%iger alkoh. Lsg. der mit 50 ccm neutralem A. verd. Fl. zugesetzt. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **14**. 82—86.) Schmitz-Dumont.

R. J. **Flintoff**, *Die Funktionen des Albumins als eines Fixiermittels für Farben auf Baumwolle*. Es wurden durch Kuppelung von β-Naphtol mit den Diazokörpern aus p-Nitranilin, α-Naphtylamin u. Benzidin Oxyazokörper dargest., u. aus denselben wurden Pasten bereitet, die auf Kattun gedruckt wurden. Von jedem Farbstoff enthielt eine Paste bei sonst gleicher Zus. Albumin, die andere nicht. Immer ergab sich, dafs bei Ggw. von Albumin in der Paste die Farbe lebhafter ausfiel. Die Annahme, dafs der Unterschied in der Färbung von der Bildung einer Verb. zwischen Oxyazokörper und Albumin herrühre, ist an und für sich unwahrscheinlich, und sie wird dadurch widerlegt, dafs auch Bleichromat u. die Lacke, welche Chromoxyd, Thonerde u. Kalk, mit Adjektivfarben der o-Dihydroxygruppe bilden mit Albumin auf Baumwolle gebracht, lebhaftere Farben geben als ohne Albumin. Das Albumin wirkt nach Ansicht des Vf. physikalisch, indem es die Oberfläche der aufgedruckten Masse glänzender und diese selbst undurchsichtiger macht, so dafs mehr Licht zurückgeworfen wird. Aufserdem wirkt das Albumin auch noch dadurch, dafs es den Farbstoff mechanisch an die Faser bindet. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 253—54. 30/4. Manchester Section [10/4.*].) Bodländer.

H. **Kast** und F. **Rose**, *Über die Zusammensetzung des in Erdöllampen sich bildenden Gasgemisches und den Entflammungspunkt des Erdöls*. Veranlafst durch

die derzeitigen Bestrebungen in Deutschland, den bisherigen für Petroleum auf 21° C. normierten Entflammungspunkt zu erhöhen, suchten Vff. durch Analyse der in Petroleumlampen entstehenden Gase Aufschlufs zu erhalten, ob der Entflammungspunkt 21° genügende Sicherheit gegen Explosion u. Feuersgefahr bietet. Es wurde eine Lampe mit gewöhnlichem Kosmosrundbrenner von 14 Linien ohne Brennscheibe zu den Verss. gewählt und in ihr drei amerikanische Öle mit 22,5, 23,5, 26,5° Entflammungspunkt, russisches Nobelerdöl mit 30,5°, Kaiseröl mit 50° u. zwei schottische Öle, Petroline mit 54,5° u. Lighthouse Oil mit 66,5° Entflammungspunkt, verbrannt. Die Gasproben wurden aus dem besonders zu diesem Zweck eingerichteten Ölbehälter der Lampe entnommen, nachdem je 200, 400, 600 und 800 ccm Öl verbrannt waren. Während des Brennens war über die Lampe ein Lampenschirm aus Papier über die Lampe gestülpt, wodurch die Temperatur im Ölbehälter nicht unbeträchtlich erhöht wurde. In den entstandenen Gasgemischen fanden sich an brennbaren Bestandteilen nur ungesättigte KW-stoffe bei niedrig, sowie bei hoch entflammenden Erdölen; es müssen demnach bei Rektifikation der Öle alle gesättigten KW-stoffe, welche bei den Temperaturen der Lampe gasförmige Prodd. liefern können, ausgetrieben sein. Der Gehalt der Gasgemische an KW-stoffen war sehr gering, schwankte bei den amerikanischen Ölen von 1,4—1,8 Volumprozent, bei dem Nobelöl von 0,8—1,4, bei Kaiseröl und den schottischen Ölen sinkt er auf 0,6, bezw. 0,4—0,2. Aufser den KW-stoffen sind in dem Gasgemisch noch kleine Mengen CO_2 gegenwärtig, welche infolge Oxydation des Erdöls im Ölbehälter entstehen. Diese Oxydation wurde durch besonderen Vers. bewiesen. Die Temperaturbeobachtungen ergaben, dafs die Überhitzung des Gasgemisches, bezw. Öles, über den Entflammungspunkt bei Ölen mit niedrigem Entflammungspunkt am höchsten ist. Das Gasgemisch aus dem Öl 22,5° erhitzte sich bis auf 37,5°, während das Öl selbst 34° zeigte; von dem Öl 26,5° Entflammungspunkt an blieb die Temperatur des Öles unter dem Entflammungspunkt, die bei diesen beobachteten höchsten Temperaturen des Gasgemisches lagen zwischen 28 u. 32°. Der Gehalt des Gasgemisches an KW-stoffen steigt mit der Temperatur und fällt mit dem Niveau des Öles. Das Gasgemisch des Öles 22,5° Entflammungspunkt explodierte durch Induktionsfunken heftig, ebenso das beim Öl 26,5° nach Verbrennung von 800 ccm Öl entnommene. (Wird fortgesetzt.) (J. f. Gasbel. **39.** 348—51. 30/5. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochsch. Karlsruhe.) Schmitz-D.

S. **Aisinman**, *Die gesetzliche Normierung des Testpunktes von Petroleum.* Im Anschlufs an die Forderung Lobry de Bruyn's (**96**. I. 1117), betreffend eine international einzuführende Erhöhung des Testpunktes für Petroleum, führt Vf. die durchaus unzureichenden Verordnungen an, welche im Gebiete der ungarischen Monarchie diese Frage regeln sollen. Petroleum mufs dort einen Minimaltestpunkt von 21° C. haben; jedoch dürfen auch Sorten mit niedrigerem Testpunkt in den Handel gebracht werden, sofern die betreffenden Gefäfse den Vermerk „feuergefährlich" tragen. Dieses sogenannte „entzündliche Petroleum" wird von der unbemittelten Klasse vielfach als Brennpetroleum benutzt. Es ist nach den Unterss. des Vfs. ein Gemisch von Benzin u. „gecracktem" Petroleum. Der Benzingehalt erreicht manchmal die Höhe von 50%. — Vf. ist, wie Lobry de Bruyn, der Ansicht, dafs schon die Verwendung eines Petroleums mit einem Test von 21° C. mit grofsen Gefahren verbunden ist. Speziell in Ungarn wird man in Zukunft von der Verwendung des Benzins zur Erzeugung eines minderwertigen Petroleums um so eher absehen können, als das neue in Aussicht gestellte Gesetz über die steuerfreie Verwendung von Benzin unter 0,770 für industrielle und motorische Zwecke einen günstigen Absatz für Benzin ermöglicht. Bei einer Neuregelung sollte der Testpunkt gesetzlich auf 35—40° normiert werden, und zwar empfiehlt es sich, den Abel'schen Petroleumprober allgemein zu acceptieren. Mit der Regulierung des Testpunktes sollte auch eine gesetzliche Regulierung

der Kontrolle innerhalb und außerhalb der Raffinerien durchgeführt werden, wie sie z. B. in Pennsylvanien seit 1874 ausgeübt wird. (Chem.-Ztg. **20.** 396—97. 16/5.) Meyer.

Fr. Heusler, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Teer- und Erdöldestillate und über die Theorie der Erdölbildung.* Nach früheren Unterss. Vf.'s über die niedrig sd. Bestandteile des Braunkohlenteers (**92.** II. 70; **95.** I. 903) enthält der Braunkohlenteer Thiophen, welches von wasserfreien Metallchloriden unter Entw. von H_2S zers. wird, so daſs es gelingt, die Braunkohlenteerdestillate nach diesem Prinzip zu entschwefeln. Besonders gut eignet sich zu diesem Zwecke $AlCl_3$, welches unter Bildung von HCl und H_2S mit den Thiophenbestandteilen ein S-haltiges Harz und Aluminiumsulfid, bezw. Aluminiumsulfochlorid bildet. Neben der quantitativen Zers. der Thiophene werden, und zwar ebenfalls quantitativ, die ungesättigten KW-stoffe in hochsd. Schmieröle verwandelt. Der genannte Prozeſs verläuft weit glatter und vollständiger, als die übliche H_2SO_4-Wäsche der Braunkohlenteeröle, bei der nur ein geringer Teil verwertbarer Prodd. aus den ungesättigten Verbb. entstehen, ohne daſs eine völlige Entschwefelung eintritt. Analog den Braunkohlenteerölen verhalten sich auch die Schieferteeröle, Erdöle und gewisse Destillate des Steinkohlenteers gegen $AlCl_3$. Bei Braunkohlen- und Schieferteerölen benötigt man 5% $AlCl_3$, bei Erdölen nur Bruchteile eines Prozentes zur Entschwefelung u. Reinigung. Die Rk. ist in der Kälte unvollständig, geht aber beim Sd. am Rückfluſskühler glatt von statten. — I. Einw. von $AlCl_3$ auf Braunkohlen- u. Schieferteeröle. Die bis 180° sd. indifferenten Anteile des Braunkohlenteers bestehen im wesentlichen aus KW-stoffen der aromatischen Reihe, aus Paraffinen u. Naphtenen u. aus KW-stoffen der Äthylenreihe, ferner aus Spuren von Ketonen, Nitrilen, sowie aus Thiophenverbb. Vf. fand über 30% Äthylenkohlenwasserstoffe u. 5% Thiophenverbb. Nach Behandlung mit 5% $AlCl_3$ wird das vom Al-haltigen Harz abgegossene Reaktionsprod. mit Wasserdampf destilliert, wobei die Benzole, Paraffine und Naphtene übergehen. Das Öl, 61,5 Vol.-%, war frei von ungesättigten Stoffen und Homologen des Thiophens und färbte konz. H_2SO_4 gelb. $AlCl_3$ wirkt zuerst auf die Äthylene u. dann erst auf die Thiophene ein. Das zurückbleibende schwere Öl wird nach dem Aufkochen mit W. und Behandeln mit CaO gereinigt und unter vermindertem Druck destilliert. Das Schmieröl zeigt K_{25}. 200—270°. — Das Al-haltige Harz wird durch W. zers. und liefert beim Abblasen mit Wasserdampf ein pfefferminzartig riechendes, farbloses Öl, ca. 1% vom angewandten Teeröl. — Ganz ähnlich wie Braunkohlenteeröl verhält sich das Destillationsprodukt der bituminösen Schiefer aus Schottland. Nur ist das Mischungsverhältnis der drei Klassen der Paraffine, Naphtene und Benzolkohlenwasserstoffe durchaus anders als im Braunkohlenteerdestillat; die Gesamtmenge beträgt 62%. Die bei der Entschwefelung mit 5—6% $AlCl_3$ entstehenden hochsd. Schmieröle sind denen aus Braunkohlenteer sehr ähnlich. — II. Einw. von $AlCl_3$ auf Erdöldestillate. Vorverss. mit elsässischem Erdöl zeigten, daſs man mit sehr geringen Mengen von $AlCl_3$ weit mehr erreichen kann, als mit konz. H_2SO_4. Auch die durch H_2SO_4 nicht zu reinigenden Leuchtölfraktionen des Ohioerdöls lieſsen sich durch $AlCl_3$ bis auf 0,02% S entschwefeln. Die bis 150° sd. Benzinfraktionen des Ohioöls enthalten keine ungesättigten KW-stoffe u. keine Thiophenverbb.; trotzdem lieſsen sich dieselben durch $AlCl_3$ völlig entschwefeln, wobei kein Harz, sondern nur Aluminiumsulfochlorid entstand. — Bereits Friedel und Crafft haben Petroleum mit $AlCl_3$ behandelt, und Abel (Engl. Pat. 4769 vom 15. Dez. 1877) verwandelte Petroleum durch 5—20% $AlCl_3$ bei 100—600° in Gas, leichte Öle u. schwere, paraffinhaltige Öle. Auch giebt Abel an, daſs sich Petroleum unter genannten Bedingungen entschwefeln lasse. (Z. Angew. Ch. **1896.** 288—92. [9/2.* Köln.] Bonn. Univ.-Lab.) Hefelmann.

Schluſs der Redaktion: den 23. Juni 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 3. 15. Juli.

Anorganische Chemie.

Edward W. Morley, *Über die Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff und über das Verhältnis ihrer Atomgewichte. I. Teil. Über die Dichte von Sauerstoff.* Der Vf. hat eine grofse Anzahl von Bestimmungen der Dichte des Sauerstoffs nach mehreren von einander unabhängigen Methoden angestellt und bei der Berechnung Korrektionen angebracht für die Ausdehnung des Glases der Ballons, für die Fehler der Quecksilber- und Wasserstoff-Thermometer, für die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von Sauerstoff und Wasserstoff, für die Niveaudifferenz des Barometers über dem Mittelpunkt des mit Sauerstoff gefüllten Ballons, für den Wert der Schwerkraft im Laboratorium und für die Mafse und Gewichte. Zur Bestimmung der Kapazität der acht angewandten Ballons wurde das äufsere Volum aus der Gewichtsbestimmung des Ballons in W. und Luft, das innere Volum aus der Gewichtsbestimmung des mit W. gefüllten Ballons in W. ermittelt. Zahlreiche Zeichnungen erläutern die vom Vf. angewandten Apparate und Versuchsanordnungen. Der Inhalt der 8 Ballons variierte von 8,7939 bis 21,5578 Liter. Da die Ballons leer und mit Sauerstoff gefüllt gewogen wurden, mufste der Wert der Kompression des evakuierten Ballons durch den äufseren Luftdruck festgestellt werden; die Volumdifferenz betrug bei den einzelnen Ballons $^1/_{6000}$ bis $^1/_{2700}$ der Kapazität.

Bei der ersten Versuchsreihe wurden Druck und Temperatur des zu wägenden Gases durch Quecksilberthermometer und Manobarometer bestimmt. Es werden beschrieben die Konstruktion der angewandten Töpler'schen Luftpumpe, die Art der Feststellung des Evakuierungsgrades mit Hilfe des Mac Leod-Manometers, die Füllung der Ballons mit Sauerstoff, die Darstellung des Sauerstoffs aus Kaliumchlorat und die Feststellung seines Reinheitsgrades, die Temperatur und Druckmessungen, die Konstruktion der angewandten Wage und die Prüfung der benutzten Gewichte. In acht Versuchen in zwei Ballons mit je 11—29 g Sauerstoff ergab sich das nach Anbringung aller Korrektionen berechnete Gewicht eines Liters Sauerstoff zu 1,428 38 bis 1,429 07, im Mittel zu 1,428 79 $\pm$ 0,000 034.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Druck und Temperatur nicht für jeden einzelnen Versuch bestimmt, sondern dem Druck und der Temperatur eines Normalvolum Wasserstoff gleichgemacht. Ein Differentialmanometer diente zum Vergleich. Als Normalmafs für Druck und Temperatur diente ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon von etwa 16 Litern Inhalt, dessen Druck 736,49 mm bei der Temperatur des schmelzenden Eises auf das genaueste bestimmt wurde. Die zum Wägen des Sauerstoffs benutzten Ballons wurden während des ganzen Vorgangs gar nicht berührt und befanden sich in Exsikkatoren, deren Konstruktion beschrieben wird. Erläutert werden ferner die Art der Füllung der Ballons mit Sauerstoff, die gebrauchte Wage, insbesondere deren Vorrichtung zum Wägen durch Umwechseln, sowie die Vorrichtung um Undichtigkeiten bei den entleerten Ballons zu verhüten. Zur Ausgleichung der Volumdifferenzen zwischen den gewogenen Ballons und ihren Gegengewichten, die gleiches Volum hatten wie die entleerten Ballons und etwas kleineres

als die mit Sauerstoff gefüllten Ballons, wurden kleine Gegengewichte konstruiert, deren Volum gleich der Kontraktion waren. In dieser Reihe wurden 9 Bestimmungen mit einem Ballon von 29,83 g Inhalt und 6 mit einem Ballon von 27,75 g Inhalt angestellt. Die Versuche ergaben einen Mittelwert von 1,428 87 g + 0,000 048.

Eine dritte Reihe von Bestimmungen wurde so angestellt, daſs die Ballons während der Füllung mit schmelzendem Eis umgeben waren, so daſs nur der Druck in den Ballons, nicht die Temperatur, durch ein Manobarometer zu bestimmen war. Der Sauerstoff wurde in einigen Versuchen aus Kaliumchlorat, in anderen durch Elektrolyse reiner verdünnter Schwefelsäure entwickelt; die Reinigung des Gases und seine Füllung in die Ballons, die Druckmessung und Wägung werden beschrieben. Da durch die Berührung mit W. die Ballons einen Gewichtsverlust erlitten, wurde das Gewicht der entleerten Ballons erst nach der Wägung der mit Sauerstoff gefüllten Ballons festgestellt. In 7 Versuchen mit Gas aus Kaliumchlorat unter Anwendung von zwei Ballons von etwa 12 g Inhalt variierte das Gewicht von einem Liter zwischen 1,428 60 und 1,429 57; in 17 Versuchen mit Sauerstoff durch Elektrolyse der in 7 verschiedenen Ballons von 12—28 g Inhalt gewogen wurde, variierte die Dichte zwischen 1,428 49 und 1,429 51. Als wahrscheinlichsten Wert für D.° des Sauerstoffs betrachtet der Vf. nach den Bestimmungen aller drei Reihen die Zahl 1,429 00 ± 0,0000 34. (Smithsonian Contributions to Knowledge 1895; Z. Physik. Chem. **20**. 68—130. 29/5.) Bodländer.

A. Hantzsch, *Vorläufige Notiz über untersalpetrige Säure.* Im Laboratorium des Vfs. gelang es L. Kaufmann, freie untersalpetrige S. in festem Zustande darzustellen, ebenso einen Ester der S. und das Salz $NH_4.H.N_2O_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1394. 8/6. [12/5.] Chem. Lab. Univ. Zürich.) Schmitz-Dumont.

Richard Sellentin, *Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure aus atmosphärischer Luft durch die Wirkung elektrischer Funken.* Dieselbe läſst sich in ca. 2 Minuten mittels eines Apparates (s. Fig. 7) zeigen, welcher aus einem U-förmig gebogenen Glasrohr (2 mm lichtem Durchmesser) mit zwei Kugeln (Durchmesser ca. 5 cm) besteht, von denen die eine offen und die andere oben vollständig geschlossen oder durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschlieſsbar ist. Letztere besitzt zwei gegenüberliegende Ansatzröhren mit durchbohrtem Gummistopfen u. in den Bohrungen dicke, stark vergoldete Kupferdrähte, deren Enden sich beliebig nähern lassen. Der App. wird bis zur angegebenen Höhe (Fig. 7) mit durch neutrale Lackmustinktur gefärbtem W. gefüllt, hierauf werden die Funken einer Influenzelektrisiermaschine oder besser eines Ruhmkorff'schen Induktors zwischen den beiden Drähten überschlagen gelassen. Nach kurzer Zeit färbt sich der obere Teil der Fl. rötlich, und in dem zweiten Schenkel stellt sich, nachdem die eingeschlossene Luft wieder die Zimmertemperatur angenommen hat, die Fl. infolge der Verminderung des Luftvolums mehrere Zentimeter tiefer als vorher (Markierung durch Papierstreifen). Will man die Salpetersäure nachweisen, so nimmt man statt Lackmus Dimethylorange (dimethylamidoazobenzolsulfosaures Natrium) und wendet nach dem Rötlichwerden (Fl. etwas schütteln) der Fl. als Reagens Indigo oder besser Diphenylamin, gelöst in reiner konz. H_2SO_4 (ca. 1 g Diphenylamin auf 0,25 l H_2SO_4) an. (Z. Physik.-chem. Unterr. **9**. 136—37. [Mai.] Elberfeld. Oberrealschule.) Wachter.

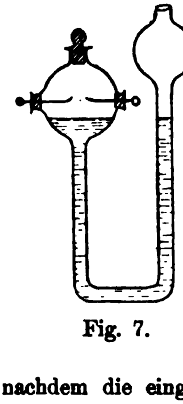


Fig. 7.

Lord Rayleigh, *Über die Menge des Argons und Heliums in dem Gase aus den Quellen von Bath.* (Vgl. **96**. I. 292.) 2500 ccm des Gases aus den Quellen von BATH hinterließen 37 ccm eines Gemenges von Argon u. Helium. Nach der Deutlichkeit der D_3-Linie wurde die Menge des Heliums im Rückstand auf 10% geschätzt. Eine genauere Bestimmung erfolgte aus dem Brechungsindex des Gemisches. Derselbe konnte bei verdünntem Druck in einem 12 ccm fassenden Rohr nach der früher beschriebenen Methode bestimmt werden; er betrug 0,896. Da der Brechungsindex des Argons 0,961, der des Heliums 0,146 ist, folgt hieraus, daſs das Gemenge 8% Helium enthielt, das ursprüngliche Gas also 1,2‰. (Royal Society [21/5.*]; Chem. News **73**. 247. 29/5.) BODLÄNDER.

William Ramsay und **J. Norman Collie**, *Helium und Argon. Teil III. Versuche, welche negative Ergebnisse geliefert haben.* (Vergl. **96**. I. 738.) RAMSAY hat (**95**. II. 524) über einen Versuch berichtet, in welchem bei der Einwirkung von elektrischen Funken, die in einer Argonatmosphäre zwischen Kohleelektroden überspringen, eine Volumvermehrung beobachtet wurde. Wiederholungen der Versuche ergaben, daſs diese Volumvermehrung von der Bildung von Kohlenoxyd herrührt der sich aus dem von der Kohle okkludierten Sauerstoff bildete. Bei der Einw. von Generatorgas auf ein Gemisch von Bariumcarbonat und Kohle bei sehr hoher Temperatur entsteht ein an Bariumcyanid reiches Prod. Der aus diesem nach DUMAS entwickelte Stickstoff war frei von Argon, woraus hervorgeht, daſs Argon auch unter diesen Bedingungen keine Verb. bildet. Stille Entladungen in einer Atmosphäre aus Argon und Kohlenstofftetrachloriddampf bewirkten keine Bildung einer Argonverbindung.

Helium konnte nicht in Verbb. übergeführt werden beim Erhitzen mit folgenden freien oder nascierenden Elementen: Na, Si, Be, Zn, Cd, B, Y, Tl, Ti, Th, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, U, Cl, Co und Pt. Auch Leiten von Helium über ein erhitztes Gemisch von Natronkalk und Salpeter oder von Natronkalk und Schwefel bewirkte keine Bildung einer Heliumverb. Induktionsfunken in einer Atmosphäre von Helium und Benzoldampf griffen ebenfalls das Helium nicht an. Da alle Versuche, Argon und Helium in Verbb. überzuführen, fehlschlugen, und auch unter solchen Bedingungen sich keine Verbb. bilden, unter denen sonst endotherme Rkk. erfolgen, muſs man annehmen, daſs beide Elemente „nichtwertig" sind, d. h. unfähig Verbb. zu bilden. (Royal Society [21/5.*]; Chem. News **73**. 259—60. 5/6.) BODL.

A. Besson, *Einwirkung von Jodwasserstoff und Jodphosphonium auf Thiophosphorylchlorid.* In einer Kältemischung löst HJ sich in $PSCl_3$ auf, bei 0° schwärzt sich die Lsg. unter Bildung von HCl und H_2S. Nach einiger Zeit bilden sich nach der Gleichung:

$$PSCl_3 + 5HJ = PJ_3 + J_2 + H_2S + 3HCl$$

rote, schöne Krystalle von Phosphortrijodid. — Beim Erwärmen des mit HJ in der Kälte gesättigten Thiophosphorylchlorids verläuft die Rk. nicht so einfach. Neben unverändertem $PSCl_3$ kann die Bildung von PJ_3 und eines Gemisches von P_2S_3 und P_2S_5 nachgewiesen werden. Auſserdem entsteht je nach der Temperatur (am besten beim Erhitzen auf 30—40°) eine Verb., deren Zus. ungefähr der Formel P_2SJ_2 entspricht. Dieselbe wird durch Extraktion mit CS_2 vom P_2S_3 und P_2S_5 getrennt, die Lsg. durch Schütteln mit Hg vom Jod befreit und eingedampft. Man erhält so orangerote Krystalle der obigen Verb., F. 75°, ll. in CS_2, an der Luft rauchend unter Bildung von H_2S und HJ, sublimiert nicht im Vakuum, zers. sich beim Erwärmen unter Abspaltung von Jod. Die Verb. kann als Schwefelderivat des P_2J_4 betrachtet werden, in welchem zwei Atome J durch ein Atom S ersetzt sind. — Ein *Jodosulfid des Phosphors*, $P_4S_3J_4$, hat OUVRARD (**93**. I. 249) dargestellt. Dasselbe wurde durch Einw. von H_2S auf P_2J_4 gewonnen, hat F. 106°, ist also von dem beschriebenen

Prod. verschieden. — Beim Erhitzen von $PSCl_3$ u. Jodphosphonium auf 100° (Rohr) kann die Bildung des Jodosulfids P_2SJ_2 nicht konstatiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1200—2. 26/5.*].) HESSE.

Willis Rodney Whitney, *Untersuchungen über Chromsulfatverbindungen.* Es sollte versucht werden, durch Anwendung physikalisch-chemischer Methoden das Verhalten der Chromisalze beim Erhitzen u. des Chromisulfats bei Zusatz von Schwefels. oder Sulfaten näher zu studieren. Die violetten Lsgg. des Chromisulfats werden beim Erhitzen grün u. gehen nach dem Abkühlen nur langsam in die violetten Lsgg. über. Die Annahme, daſs beim Erhitzen eine Abspaltung freier Schwefels. durch Hydrolyse erfolgt, erfuhr durch Verss. eine Bestätigung, in denen zu den Lsgg. wechselnde Mengen Ätznatron oder Ätzbaryt gesetzt wurden. Der Zusatz der Base muſs die Leitfähigkeit so lange erniedrigen, als freie Schwefels. durch sie neutralisiert wird; ein Minimum der Leitfähigkeit trat ein, als $^1/_6$ von dem Äquivalent des Chromsulfats an Ätznatron und $^1/_3$ als Ätzbaryt zugesetzt war. Beide Verss. bestätigen also die Annahme, daſs eine gewisse Menge freier Schwefels. abgespalten wird; eine Erklärung des abweichenden Verhaltens von Ätznatron u. Ätzbaryt wird vom Vf. nicht gegeben. Auch durch Katalyse von Methylacetat mittels der grünen Lsgg. lieſs sich die Ggw. freier Schwefels. in denselben nachweisen; die Hydrolyse ist etwa derjenigen gleich, die von der äquivalenten Menge des blauen Sulfats auf Zusatz von $^1/_2$ Molekül freier Schwefels. bewirkt wird.

Durch Vermischen des festen, grünen Chromsulfats, welches man beim teilweisen Trocknen des violetten Salzes erhält, mit wechselnden Mengen Schwefels. hat RECOURA die sogen. *Chromschwefelsäuren* der Formeln $Cr_2(SO_4)_3.H_2SO_4$, $Cr_2(SO_4)_3.2H_2SO_4$ und $Cr_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$ erhalten. RECOURA folgert aus Bestimmungen der Neutralisationswärme, daſs die Chromschwefelss. stärkere SS. seien, als die Schwefels. Der Vf. weist durch die elektrische Leitfähigkeit u. durch die Gefrierpunktserniedrigung nach, daſs der Dissociationsgrad der drei Chromschwefelss. nur unmeſsbar wenig von dem der Schwefels. verschieden ist.

Das Chlorid, Acetat u. Nitrat des Chroms werden beim Erhitzen ihrer violetten Lsgg. in grüne Modifikationen übergeführt, die beim Abkühlen der Lsgg. sofort in die blauen Modifikationen zurückgehen. Durch die invertierende Einw. der auf 100° erhitzten Lsgg. der drei Salze auf Rohrzucker wurde der Gehalt derselben an Wasserstoffionen ermittelt. Von dem Chlorid und Nitrat werden, wie diese Verss. ergeben, $^2/_3$ der Säure frei:

$$CrCl_3 + H_2O = CrOCl + 2HCl.$$

Vom Acetat werden mehr als $^2/_3$ der Essigs. hydrolytisch abgespalten, vom Sulfat weniger als $^1/_3$. — RECOURA hat gezeigt, daſs beim Erhitzen von Chromsulfat mit mehr als drei Molekülen Schwefels. Körper entstehen, die nicht mehr die grüne Farbe der Chrommono-, Chromdi- u. Chromtrischwefelss. besitzen, sondern eine gelbe Farbe, und sich auch in ihren chemischen Eigenschaften wesentlich von diesen SS. unterscheiden. Des Vf.'s Bestimmungen der Leitfähigkeit u. der Gefrierpunktserniedrigungen der Lsgg. dieser Körper ergaben, daſs in ihnen ein kolloidaler Körper der Formel $[Cr_2(SO_4)_3H_2SO_4]_x$ enthalten ist und daneben freie Schwefels. Die Substanz giebt Salze, in denen der Wasserstoff der kolloidalen S. durch Metall ersetzt ist, wenn man dieselbe mit einem elektrolytisch dissociierten Salze versetzt. Die Zus. der Ndd. ändert sich nicht, wie groſs auch der Überschuſs an freier Schwefels. ist. Auch aus der grünen Chromtrischwefels., $Cr_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$, kann durch Erwärmung auf 122° das gelbe Kolloid $[Cr_2(SO_4)_3.H_2SO_4]_x$ erhalten werden u. wenn auch schwieriger, auch aus der Chrommono- u. Chromdischwefelsäure.

Der Vf. glaubt, dafs man die verschiedenen Chromschwefelss. als Derivate des Hydrats mit 12 Mol. W. auffassen kann, welchem WERNER die Formel $(Cr_2.12H_2O)(SO_4)_3$ entspricht. In diesem Salz ist SO_4 in ionisierbarer Form enthalten. Je zwei Wassermoleküle in dem Radikal $Cr_2.12H_2O$ können durch einen Rest SO_4 ersetzt werden, der dabei aus der ionisierbaren in die nicht ionisierbare Form übergeht, so dafs das Hydrat $Cr_2.6H_2O.3SO_4$ gar keine SO_4-Ionen abgiebt. Auch durch SO_4-Ionen eines zugesetzten Sulfates können die H_2O-Moleküle in dem nicht ionisierbaren Radikal ersetzt werden, so dafs z. B. die Salze entstehen: $(Cr_2.4H_2O.4SO_4)M_2$, $(Cr_2.2H_2O.5SO_4).M_4$ u. $(Cr_2.6SO_4)M_6$. Der bei 110° getrocknete Chromalaun giebt keine SO_4-Ionen ab und enthält 4 Mol. W., entspricht also den Forderungen der WERNER'schen Theorie. In den Chrommono-, Chromdi- u. Chromtrischwefelss. von RECOURA ist M durch Wasserstoff ersetzt. (Z. Physik. Chem. **20**. 40—67. 29/5. Leipzig. Lab. von OSTWALD.) BODLÄNDER.

U. Antony und **G. Gigli**, *Über die hydrolytische Zersetzung des Ferrinitrats und -sulfats* (vgl. **95**. II. 858). Vff. setzen ihre am Eisenchlorid begonnenen Unterss. am Nitrat und Sulfat fort. In Fll., in welchen die Existenz eines basischen Nitrats angenommen werden mufs, kann durch Blutlaugensalz fast keine Zers. nachgewiesen werden. Fll. dagegen, in welchen das Blutlaugensalz eine Zers. von $^2/_3$ des Nitrats angezeigt wird, sind nicht gefärbt. Vff. stellen hierüber längere theoret. Betrachtungen an. Durch diese, sowie durch ihre Beobachtungen kommen sie für das Nitrat zu folgenden Schlüssen: Die Zers. verläuft in etwas längerer Zeit, sonst aber ebenso wie beim Eisenchlorid. Es bilden sich zuerst Mono- u. Dihydroxylverbb. (bei Verdünnungen von 1:1500 und 1 : 20000), dann Ferrihydrat (völlige Zers. bei 1 : 80000). In konz. Lsgg. (bis 1 : 15) ist die Zers. nicht erheblich, weil die entstehende Monohydroverb. mit dem unveränderten Nitrat reagiert unter Bildung des Nitratoxyds von SCHÖNBEIN. — Die Mono- u. Dihydroxylverbb. können nicht als basische Salze betrachtet werden, sondern als Derivate der Disalpeters. $H_4N_2O_7$ u. der Orthosalpeters. H_5NO_5, weil sie im Gegensatz zu den anderen basischen Eisensalzen ungefärbt sind. Die verschiedenen Gleichgewichte, welche sich in den verschiedenen Lsgg. einstellen, sind stabil, solange die Bedingungen unverändert bleiben. Werden die Bedingungen geändert, z. B. durch Zusatz von gelbem Blutlaugensalz, so wird das Ferrisalz zurückgebildet, so dafs die gesamte Arbeit der Hydrolyse aufgehoben wird. — Auch das Ferrisulfat erleidet die hydrolytische Zers. (vollständig bei 1 : 60000) in H_2SO_4 und Ferrihydrat, welches nicht den kolloidalen Zustand annehmen kann. Auch bei dieser Zers. bilden sich erst das Monohydrat u. dann das Dihydrat; diese sind aber wahre basische Salze, wie aus ihrer Farbe hervorgeht. Auch in diesen Fll. kann durch Blutlaugensalz völlige Rückbildung des Ferrisulfats eintreten, vorausgesetzt, dafs die Verdünnung nicht zu grofs ist. Die Mengen W., welche zur völligen Zers. der Salze nötig sind, stehen für die Reste Cl, NO_3, $\frac{SO_4}{2}$ im Verhältnis von 1 : 0,99 : 0,61, ein Verhältnis, welches den Aciditätskoeffizienten der betreffenden SS. sehr nahe kommt. (Gaz. chim. ital. **26**. I. 293—311. 16/5. [8/2.] Pisa. Univ.-Lab. für allgem. Chemie.) FROMM.

J. B. Senderens, *Einwirkung von Eisen auf Lösungen von Metallnitraten. Allotropine und Passivität des Eisens.* In Fortsetzung der früheren Arbeit (**96**. I. 740) hat Vf. das Verhalten des Eisens gegen Lsgg. von Silber-, Kupfer u. Bleinitrat untersucht. Die Reduktion von Silbernitrat hört manchmal nach einiger Zeit auf, DUMAS erklärte diese Erscheinung damit, dafs das Metall mit einer dünnen Silberschicht sich überziehen soll. Durch die folgende Unters. ist festgestellt, dafs diese Erscheinung nicht so einfach ist.

I. Eisen und neutrale Lösungen von Silbernitrat. In Lösungen,

welche mehr als $^1/_{30}$ Mol. = 6 g $AgNO_3$ pro Liter enthalten, wirkt Eisen wenig oder gar nicht reduzierend. Wenn der Gehalt an $AgNO_3$ auf $^1/_{50}$ Mol. erniedrigt wird, so werden diese Lsgg. stets durch nicht gehämmertes oder durch geglühtes Eisen, selten aber durch gehämmertes Eisen gefällt. — Wird das Eisen, wenn es in einer konz. Lsg. von $AgNO_3$ ($^1/_5$ Mol.) gelegen hat, in eine verd. Lsg. ($^1/_{50}$) gebracht, so tritt keine Fällung ein. Das Eisen ist durch die konz. Lsg. passiv geworden. Diese Passivität bleibt auch bei Berührung mit einem Kupferstreifen oder nach leichtem Abreiben des Eisens bestehen. Das Eisen wird wieder aktiv, wenn es zur Rotglut erhitzt wird, oder wenn es in verd. HCl gelegen hat. Die Hypothese, daſs eine dünne Silberschicht sich auf dem Eisen abgelagert habe, und dadurch die Wirkung aufgehoben sei, kann also nicht richtig sein.

II. Eisen und saure Lsgg. von Silbernitrat. Bei Zusatz von 10—50% HNO_3 (36° Bé.) zu einer Lsg. von $^1/_5$ Vol. $AgNO_3$ in 1 l W. wird die Einw. des Eisens auf das Silbernitrat in bestimmter Weise modifiziert. Die Verss. mit den verschiedenen Lsgg. werden vom Vf. beschrieben.

III. Eisen u Salpetersäure. Eisendraht (Klaviersaiten) wird entgegen den Angaben von Varenne manchmal von gewöhnlicher HNO_3 bis zur vollständigen Lsg. angegriffen. Nach dem Ausglühen wird dasselbe Eisen von HNO_3 (36—40° Bé.) nicht gel., dagegen von HNO_3 von 34,5° Bé. vollkommen aufgelöst. Die von den konz. SS. (36, 38 u. 40° Bé.) nicht angegriffenen Eisenproben sind dadurch auch gegen verdünntere HNO_3 passiv geworden. Die rauchende HNO_3 bewirkt also nicht allein die Passivität des Eisens.

IV. Rkk., welche zwischen Eisen und Lsgg. von Silber-, Kupfer- und Bleinitrat stattfinden. 1. $AgNO_3$. Bei der Einw. von Fe auf Lsgg. von $AgNO_3$ findet eine Entw. von Stickoxydul statt, nach einiger Zeit enthält die Lsg. Ammoniumnitrat und freies NH_3. — 2. $Cu(NO_3)_2$. Mit konz. Lsgg. desselben findet nur langsam Rk. statt. Mit einer Lsg. von 24 g pro Liter ist die Einw. heftig. Bei dieser Rk. entwickelt sich anfangs Stickoxyd, später ein konstantes Gemisch von N_2O u. N. Während der Fällung des Cu enthält die Lsg. Ferronitrat mit ziemlich viel Ammoniumnitrat und Spuren Ferrinitrat. Nach der Fällung enthält die Lsg. NH_3. — 3. $Pb(NO_3)_2$ wird weder in sauren, noch in neutralen Lsgg. durch Eisen angegriffen. Die entgegengesetzten Angaben sind falsch.

V. Schluſsfolgerungen. Durch die vorstehenden Verss. ist nachgewiesen, daſs das Richter'sche Gesetz über die Metallfällungen auſser bei den früheren Fällen (**96**. I. 740) auch bei Kupfer-, Silber- und Bleinitrat nicht bestätigt wird. Zu den verschiedenen Annahmen über die Ursachen der Passivität des Eisens gegen HNO_3 kommt noch die Allotropie. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 691—700. 5/6.) Hesse.

Theodore William Richards und **Elliot Folger Rogers**, *Eine Revision des Atomgewichtes von Zink. Erste Mitteilung. Die Analyse von Zinkbromid.* Die Atomgewichtsbestimmung wurde durch Fällung des Broms einer gewogenen Menge trockenen Zinkbromids mittels Silbernitrats und Wägung des Silberbromids ausgeführt. Zur Darst. des Zinkbromids wurden zwei Methoden angewandt, in denen Bromwasserstoff mit Zinkoxyd oder Brom mit Zink behandelt wurde. Aus einer Lsg. des gereinigten Zinknitrats wurde durch Ammoniumcarbonat basisches Carbonat gefällt und dieses durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt. Bromwasserstoff wurde durch die Einw. von Brom auf W. in Ggw. von Phosphor dargestellt. Das durch Behandlung des Oxyds mit Bromwasserstoff dargestellte Bromid wurde umkrystallisiert, durch Destillation gereinigt und durch Erhitzung in einem Strome von Bromwasserstoff und Stickstoff getrocknet. Für die Darst. des Zinkbromids aus Zink und Brom wurde das Zink elektrolytisch aus einer mit Ammoniak versetzten Lsg. des Sulfats mittels eines Stromes von 1—$1^1/_2$ Ampère abgeschieden. Die Reinigung des Zinkbromids erfolgte

durch Dest. in einem CO_2-Strome. Um das Prod. vollständig zu trocknen und die Bildung basischen Salzes zu vermeiden, wurde zunächst durch CO_2 die Luft verdrängt, darauf durch Erhitzen in CO_2 und HBr bis nahe zum K. des Zinkbromids alles W. verjagt und die Abkühlung allmählich zuerst in einem CO_2-Strome, zuletzt in trockener Luft vorgenommen. D^4. des reinen Zinkbromids wurde zu 4,219 ermittelt. Das Verhältnis von Zinkbromid zu Silberbromid und von Silberbromid zu Silber wurde bestimmt. Letzterer Wert war identisch mit dem von STAS gefundenen. Als Mittelwert aus 19 Analysen ergab sich das Atomgewicht des Zinks für O = 16 zu 65,404, für O = 15,88 zu 64,912 und für O = 15,96 zu 65,240. (Proc. of the American Academy [10/4.* 95.]; Chem. News **73**. 226—27. 238—41. 250—51. 264—66. 15/5.—5/6. Harvard College.) BODLÄNDER.

O. T. Christensen, *Über die Bildung von Manganverbindungen.* Vf. ist es nicht gelungen, wasserhaltigen Manganalaun von der Formel $Mn_2R_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ herzustellen. Zur Darst. von Manganisalzen eignet sich besonders eine Methode, welche auf der Oxydation von Manganoxydulsalzen mit Übermangansäure bei Gegenwart der betreffenden Säure beruht:

$$Mn_2O_7 + 8MnO = 5Mn_2O_3.$$

So läfst sich z. B. Manganiphosphat durch Erwärmen einer gesättigten Lsg. von Orthophosphors., welcher etwas Eg. zugesetzt ist, und Mangansulfat mit einer gesättigten Lsg. von Kaliumpermanganat erhalten. Die Manganosalze zeigen in alk. Lsg. grofse Neigung, sich zu Manganisalzen zu oxydieren; sie reduzieren FEHLING'sche Lsg. unter Abscheidung von Kupferoxydul und Bildung von Manganitartrat. Diese Lsg. kann als Oxydationsmittel Verwendung finden, und zwar wird man immer dieselbe Fl. benutzen können, da dieselbe nach dem Abgeben von Sauerstoff diesen wieder aus der Luft aufnimmt. Schliefslich hat Vf. gefunden, dafs das geglühte Mangansesquioxyd von organischen SS., z. B. von Milchs., Pyrotraubens., angegriffen wird. Die Temperatur steigt nach der Mischung stark, und bei der Milchs. bemerkt man Geruch nach Aldehyd, wobei ein Manganoxydulsalz gebildet wird. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger **1896**. 94; Chem.-Ztg. **20**. Rep. 154.) MEYER.

M. Guichard, *Über Molybdänglanz u. über die Darstellung von Molybdän.* Der zu der folgenden Unters. gebrauchte schwedische Molybdänglanz hatte folgende Zus.:

Mo	S	Fe	Li
59,5	39,07	0,9	0,4
60,05	38,8	0,6	—

Aufserdem enthielt derselbe eine geringe, nicht bestimmbare Menge Se. — *Einwirkung der Hitze auf Molybdänglanz.* Beim Erhitzen des Molybdänglanzes in einem Kohlenrohr im MOISSAN'schen Ofen mittels eines Stromes von 350 Amp. und 60 Volt entsteht bereits eine Entw. von SO_2; bei 5 Minuten dauernder Einw. eines Stromes von 900—950 Amp. und 50—55 Volt entwickelte sich SeO_2, CS_2 und S, welcher teilweise verbrennt. Gleichzeitig entsteht eine Schmelze, welche folgende Zusammensetzung hat:

Mo	Fe	C (gesamt)	Graphit
91,3	2,1	7,2	—
91,8	2,1	6,64	1,09.

Durch die Einw. des elektrischen Stromes kann man also aus dem Molybdänglanz schwefelfreies Molybdän gewinnen. Diese sehr einfache Darst. dürfte einiges Interesse für die Fabrikation von Molybdänstahl und für die Verwendung dieses

Metalles in der Bessemerbirne erwecken, da nach den Unterss. von MOISSAN das Molybdän vor dem Mangan den Vorteil hat, dafs es ein flüchtiges Oxyd bildet und die Eigenschaften des Eisens nicht merklich ändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1270—72. [1/6.*] Lab. von MOISSAN.) HESSE.

Organische Chemie.

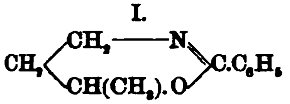
A. Collet, *Einwirkung von α-Brompropionylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Zu einer Mischung von 1 Tl. α-Brompropionylchlorid mit 8—10 Tln. Bzl. werden $1^1/_2$ Tle. $AlCl_3$ gesetzt, die Mischung auf dem Wasserbad erwärmt, das Reaktionsprod. mit W. zers. und die Benzollsg. fraktioniert. Das erhaltene *Monobrompropionylbenzol*, $CH_3CHBr.CO.C_6H_5$, ist eine farblose Fl., D^{15}. 1,42, K_{20}. 135—137°, giebt mit Anilin in der Kälte ein Anilid, $CH_3CH(NHC_6H_5)CO.C_6H_5$, gelbe Nadeln, F. 98°, unl. in W., ll. in w. A. — Das zu vorstehendem Vers. angewandte *α-Brompropionylchlorid* wurde durch Einw. von PCl_5 auf α-Brompropions. als farblose Fl., D^{11}. 1,697, K. 131—133°, erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 715—17. 5/6.) HESSE.

A. Luchmann, *Beiträge zur Kenntnis der halogenisierten Amine der Fettreihe.* Die Abhandlung bringt folgende neue Verbb.: *α-Phenoxybuttersäureäthylester*, $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)CO_2C_2H_5$, wasserklare Fl., K_{748}. 250—251°, von schwach aromatischem Geruch, unl. in W., mischbar mit A. und Ä., $D^{24,5}$ 1,0388, erhalten durch Einwirkung von α-Brombuttersäureäthylester auf Phenol-Na. — *α-Phenoxybuttersäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, farblose, geruchlose, glasglänzende zolllange Nadeln, erweicht bei 96°, F. 99°, nicht unzers. destillierbar, auf 180° erhitzt, wird sie unter Phenolabscheidung zers., mit Wasserdämpfen wenig flüchtig, fast unl. in k. W., ll. in organischen Solvenzien mit Ausnahme von Lg. Ammonsalz feine Nadeln, ll. in W.; Ag-Salz käsiger Nd., ll. in h. W.; F. nach vorhergehendem Sintern 202° unter Zers.; am Licht unter Abscheidung von Ag zers. — *α-Phenoxybutyrylchlorid*, $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)$. COCl, selbst bei 20 mm Druck nicht unzers. destillierbar, mit W. sofort zers. — *α-Phenoxybutyramid*, $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)CONH_2$, lange, farblose Nadeln, F. 111°, bei 100° etwas flüchtig, l. in viel h. W., in fast quantitativer Ausbeute erhalten durch Einwirkung von verd. NH_3 auf die vorgehende Verb.; aus dem Phenoxybuttersäureester wurde durch NH_3 nur wenig Amid gebildet. Das Amid mit P_2O_5 oder P_2S_5 erhitzt, giebt nur harzige Prodd., mit PCl_5 jedoch in guter Ausbeute das Nitril. — *α-Phenoxybutyronitril*, $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)CN$, farblose Fl., K_{748}. 228—230°, unl. in W., durch Na in alkoh. Lsg. wird es nicht zu Amin reduziert, sondern direkt verseift. Durch Einleiten von H_2S in die ammoniakalische Lsg. wird es verwandelt in *α-Phenoxybutyrothiamid*, $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)CSNH_2$, zolllange, glasglänzende Nadeln, F. 127°, bei 100° etwas flüchtig, ll. in A., unl. in Ä. und k. W., l. in viel h. W.; durch Na in alkoh. Lsg. wird es ebenfalls ohne Amidbildung zur S. verseift. Dafs in diesen beiden Fällen das Nichtentstehen von Amid durch die α-Stellung der Phenoxygruppe bedingt ist, wurde bestätigt durch das gleiche Verhalten des Phenoxyacetonitrils.

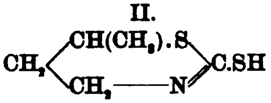
γ-Äthoxybutylamin, $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH_2NH_2$, K_{748}. 145—146°, D^{19}. 0,8468, leicht flüchtig, bildet an der Luft durch Wasseranziehung Nebel. $(C_6H_{15}ON).H_2PtCl_6$ orangefarbiger Nd. in alkoh. Lsg. erhalten, F. 192° unter Zers., erhalten durch Reduktion von Allylcyanidalkoholat, $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CN$, in alkoh. Lsg. durch Na (aus γ-Chlorobutyronitril erhielt S. BOOKMANN dieselbe Base statt der zu erwartenden δ-Verb.). — *s-γ-Äthoxybutylphenylthioharnstoff*, $C_6H_5NH.CS.NH(CH_2)_2$. $CH(OC_2H_5)CH_3$, grofse farblose Nadeln, F. 91,5°, erhalten aus Phenylsenföl u. vor-

beschriebenem Amin. Methyl-, Äthyl-, Allylsenföl gaben mit diesem Amin keine krystallisierenden Prodd. — *γ-Chlorbutylamin*, $CH_3CHClCH_2CH_2NH_2$, schwer flüchtiges Öl von starkem, charakteristischem Amingeruch, l. in Bzl. Chlorhydrat sehr zerfließliche Krystallmasse. $(C_4H_8Cl.NH_2)_2H_2PtCl_6$ goldgelbe Blättchen, F. 212° unter Zers., ll. in W., A., unl. in Ä. Pikrat gelbe rhombische Täfelchen, sintert bei 144°, F. 146,5°, gegen 200° zers. — *γ-Chlorbutylbenzamid*, $CH_3CHClCH_2CH_2NHCOC_6H_5$, dickes, in Kältemischung erstarrendes Öl, erhalten aus γ-Chlorbutylamin u. Benzoylchlorid, mit Wasserdämpfen destilliert, geht es über in *μ-β-Phenylmethylpentoxazolin* (Formel I), ein Öl, ll. in W., A., Ä., zeigt den charakteristischen Geruch und Geschmack der Oxazoline. Pikrat, $(C_{11}H_{13}ON)C_6H_3N_3O_7$, feine, gelbe Nadeln, erweicht bei 141°, F. 146—148°, swl. in W., A., unl. in Ä. — *μ-β-Merkaptomethylpenthiazolin* (Formel II), lange, federförmig vereinigte Nadeln, erweicht bei 128°, F. 131°, ll. in

I.



II.



A., Chlf., Bzl., Alkalien, wl. in Ä., h. W., unl. in SS., erhalten durch Schütteln von γ-Chlorbutylaminchlorhydrat mit CS_2 und NaOH-Lsg. unter guter Kühlung. *Äthylmerkaptomethylpenthiazolin*, $C_5H_8NS.SC_2H_5$, farblose Fl. von merkaptanartigem Geruch, K_{744}. 256° unter geringer Zers., ll. in SS. $(C_7H_{13}NS_2)_2H_2PtCl_6$ vierseitige rhombische Täfelchen, F. 151° unter Zers., l. in h. W. Pikrat und Dichromat sind nicht erstarrende Öle. — *n-Phenylbutylen-ψ-thioharnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2S$, lange Nadeln, erweicht bei 104°, F. 106,5°, ll. in A., Ä., SS., unl. in W., erhalten aus γ-Chlorbutylamin und Phenylsenföl. Pikrat, gelbe Nadeln, erweicht bei 158°, F. 163—164°, bei 230° zers. — *n-Allylbutylen-ψ-thioharnstoff*, $C_8H_{14}N_2S$, ein dickes, in der Kälte nicht erstarrendes Öl, erhalten analog der vorhergehenden Verb. Pikrat, lange, gelbe Nadeln, erweicht bei 119°, F. 121—122°. — *Isocrotylamin*, $CH_2 : CHCH_2CH_2NH_2$ (?), sehr flüchtige Fl., raucht an der Luft, zeigt starken, an Allylamin erinnernden Geruch, erhalten durch Einwirkung von alkoh. KOH-Lsg. auf γ-Chlorbutylamin. $(C_4H_7NH_2)_2H_2PtCl_6$ goldgelbe Blättchen, F. 204°, ll. in h. W., wl. in k. W., A., unl. in Ä. — *Phenylisocrotyl (?)-thioharnstoff*, $C_6H_5NH.CS.NHC_4H_7$, feine Nädelchen, erweicht bei 94°, F. 97°, erhalten aus Isocrotylamin und Phenylsenföl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1420—33. 8/6. [13/5.] Univ.-Lab. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

S. Tanatar, *Fumarsaures Hydroxylamin und dessen Zersetzungsprodukte.* Durch Vermischen von kalten konz. Lsgg. von salzsaurem Hydroxylamin u. fumarsaurem K erhält man nach einiger Zeit glänzende Krystalle von fumarsaurem NH_3OH, welche nach SIDORENKO dem monoklinen System angehören u. in A. swl., in 18 Tln. W. bei 15° l. sind. Beim Eindampfen der wss. Lsg. dieses Salzes entweicht CO_2, u. es entstehen Ammoniumsalze von SS., unter denen *inaktive Asparaginsäure* aufgefunden wurde. Diese Zers. verläuft wahrscheinlich wie folgt:

$$3[C_4H_4O_4.2NH_3O] = 2C_4H_7NO_4 + 4NH_3 + 4CO_2 + 2H_2O.$$

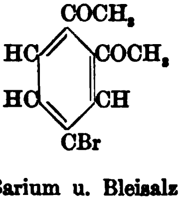
Asparagins. verbindet sich mit HCl zu einem kryst. Körper, welcher, mit $AgNO_2$ behandelt, inaktive Äpfels. liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1477—79. 8/6. [17/5.] Odessa. Chem. Lab. der neuruss. Univ.) V. SODEN.

Marcel Delépine, *Über eine neue Trennungsmethode der Methylamine.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 701—14. 5/6. — C. **96**. I. 471 u. II. 86.) HESSE.

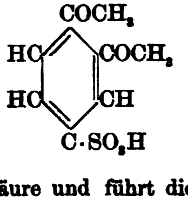
C. Haeussermann und **H. Teichmann**, *Über einige Abkömmlinge des Phenoläthers. p-Nitrophenyläther*, $C_{12}H_9NO_3$, farblose, hemiëdrische Tafeln, F. 61°, K. 320°,

ll. in Bzl., Ä., wl. in k. A. u. Bzn., erhalten durch Erhitzen von 1 Teil p-Chlor-nitrobenzol mit 2 Teilen in der gleichen Gewichtsmenge Phenol gel. Phenol-K. — *p-Azophenyläther*, $C_{24}H_{18}N_2O_2$, glänzende, orangegelbe Schuppen, F. 149,5—150°, ll. in Bzl., wl. in Ä., Aceton, swl. in Bzn., l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; erhalten durch Reduktion des p-Nitrophenyläthers in alk.-alkoh. Lsg. durch Zn-Staub, Aufnehmen der zunächst ausgeschiedenen Hydrazoverb. in h. absolutem A. und Durchleiten eines Luftstromes durch die siedende Lsg. — *p-Amidophenoläther*, $C_{12}H_{11}NO$, weifse, verfilzte Nädelchen, F. 84°, ll. in A., Ä., swl. in k. Bzn.; erhalten durch Reduktion des p-Nitrophenyläthers in alkoh. Lsg. durch Sn und HCl. Chlorhydrat, $C_6H_5OC_6H_4NH_2HCl$, kurze, weifse Nadeln, wl. in k. W.; die mit HCl und $NaNO_2$ versetzte Lsg. giebt mit alk. Lsg. von α-Naphtol dunkelrote Färbung, von β-Naphtol zinnoberroten Nd., von Resorcin gelbrote Färbung, von Salicylsäure gelbe Färbung. Sulfat, $(C_6H_5OC_6H_4NH_2)_2H_2SO_4$, weifse Blättchen, swl. in W.; Acetylverb. F. 127°. — *o-Nitrophenyläther*, hellgelbes, eigentümlich riechendes Öl, erstarrt nicht bei —20°, K_{45}. 205°, unter gewöhnlichem Druck nicht unzers. destillirbar, ll. in absolutem A., Bzl., Aceton, Eg., swl. in 98%ig. A.; erhalten analog der p-Verb. — *o-Azophenyläther*, feine, feurigrote Nädelchen, F. 168—169°, wl. in h. A., ll. in Bzl., Ä., in konz. H_2SO_4 gel. gelbrot; zur Darst. wird die analog der p-Verb. gewonnene Hydrazoverb. in h., absolutem A. gel., mit wss. $FeCl_3$-Lsg. versetzt. Geringe Ausbeute. Reduktion des o-Nitrophenyläthers in saurer Lsg. durch Sn lieferte nur sehr geringe Mengen eines salzsauren Salzes neben verharzenden Prodd. — *p-Dinitrophenyläther*, $C_{12}H_8N_2O_5$, schwach gelbe, derbe Krystalle, F. 142,5—143°, ll. in Bzl., Eg., swl. in Ä., A.; erhalten durch Eintragen kleiner Portionen fein zerriebenes p-Nitrophenol-K in die vierfache Menge im Metallbade auf 225—235° erhitztes p-Chlornitrobenzol. Wahrscheinlich ist der Dinitrophenyläther, F. 135°, von Hoffmeister identisch mit vorbeschriebener Verb. — *p-Diaminophenyläther*, F. 186—187° (Hoffmeister giebt 185°); Chlorhydrat, $(C_6H_4NH_2)_2O.2HCl$, leicht grau gefärbte verfilzte Nädelchen, enthält, über NaOH getrocknet, 1 Mol. bei 100° entweichendes W.; die Angaben W. Hoffmeister's werden durch folgendes ergänzt: Die Base ist l. in h. W., wird aus Bzl. umkrystallisiert fast farblos erhalten; tetrazotiert, kuppelt sie mit den gebräuchlichen Komponenten zu Azofarben, welche Baumwolle in alk. und neutralem, Wolle in saurem Bade direkt färben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1446—50. 8/6. [18/5.] Chem.-techn. Lab. 3. techn. Hochschule. Stuttgart.) Schmitz-Dumont.

Ausonio de Gaspari, *Einige neue Derivate des Veratrols.* Bromdampf in berechneter Menge verdünnt durch Luft führt Veratrol in Eg.-Lsg. in *Monobromveratrol*, K. 254,5—256°, neben etwas Dibromprodukt über. Durch HNO_3 wird das Monobromveratrol in *Mononitrobromveratrol*, F. 124,5—125°, durch HNO_3 u. H_2SO_4 in *Dinitrobromveratrol*, F. 113—114°, übergeführt. — Durch konz. H_2SO_4 erhält man aus dem Veratrol eine *Veratrylsulfosäure*, welche sich gegen 100° zers. Vf.



und



analysiert das Barium u. Bleisalz dieser Monosulfosäure und führt dieselbe über ihr Chlorid in das Sulfonamid, F. 136,5—137,5°, in dessen Acetylverb., F. 140—141°, u. in das Sulfonanilid, F. 130—131,5°, über. — Durch Schmelzen sowohl der Monobromveratrols als auch der Monosulfosäure mit KOH erhält Vf. geringe Mengen desselben Prod., welches er wegen seines F. (135°) und wegen seiner Farbenrkk. als

Oxyhydrochinon anspricht. Demnach scheinen den Monosubstitutionsprodukten die obigen Formeln zuzukommen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5.** I. 396 bis 401. 17/5. Rom. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

St. von Kostanecki und **G. Rossbach,** *Über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon.* Läfst man Benzaldehyd in derselben Weise, wie v. KOSTANECKI und CORNELSON (**96.** I. 591) früher beim Salicylaldehyd dargethan haben, auf Acetophenon einwirken, so entstehen neben Benzalacetophenon infolge weiterer Kondensation zwischen Acetophenon und Benzalacetophenon noch andere Verbb. — *Benzalacetophenon,* $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$; Darst.: 21 g Benzaldehyd u. 24 g Acetophenon werden in 200 g A. gel., mit 20 g 10%ig. NaOH-Lsg. versetzt und 24 Stdn. stehen gelassen. Das auskrystallisierte Benzalacetophenon, welches sich im Gegensatz zu den folgenden farblosen Verbb. durch die gelbe Farbe auszeichnet (cromophore Gruppe CH : CH), wird aus A. umkrystallisiert und ist in konz. H_2SO_4 mit intensiv gelber Farbe l. — *Benzaldiacetophenon,* $C_6H_5.CH.(CH_2.CO.C_6H_5)_2$; Darst.: 10 g Benzaldehyd u. 30 g Acetophenon in 100 g A. gel., werden mit 25 g 40%ig. NaOH-Lsg. $^1/_4$ Stunde im sd. Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird W. zugefügt und der Nd. zuerst aus A., dann aus einem Gemisch gleicher Teile Eg. und A. umkrystallisiert, bis das Prod. in konz. H_2SO_4 farblos l. ist. F. 85°; die Lsg. in H_2SO_4 fluoresziert nach einigem Stehen bläulich u. nach einigen Tagen intensiv grün. Die Verb. entsteht auch unter denselben Bedingungen aus Benzalacetophenon (10 g), Acetophenon (15—20 g), A. (100 g) und 40%ig. NaOH-Lsg. (20 g); sie spaltet beim Destillieren Acetophenon ab und geht glatt in Benzalacetophenon über. — *Dibenzaltriacetophenon vom F. 198°,* $C_{38}H_{32}O_3$ =

$$\begin{array}{cccc} CO.CH_2.\dot{C}H. & \dot{C}H & \text{———} & \dot{C}H.CH_2.CO \\ \dot{C}_6H_5 & \dot{C}_6H_5 & \dot{C}O.C_6H_5 \quad \dot{C}_6H_5 & \dot{C}_6H_5 \end{array};$$

Darst: 21 g Benzaldehyd, 36 g Acetophenon, 200 g A. und 50 g 40%ig. NaOH-Lsg. werden 12—14 Stunden auf 40—50° erwärmt; der mit W. ausgefällte Nd. wird zuerst aus Eg., dann aus Bzl.-A. umkrystallisiert. Die in A. swl. Verb. zerfällt beim Destillieren analog der vorigen und geht, mit alkoh. NaOH erhitzt, in ein bei 256° schm. Isomeres über. Ihre Lsg. in H_2SO_4 fluoresziert nach einiger Zeit vorübergehend zinnoberrot. — *Dibenzaltriacetophenon vom F. 256°* entsteht beim Erhitzen des zur Darst. des Isomeren dienenden Gemisches auf dem Wasserbade u. scheidet sich nach einiger Zeit in Krystallkrusten aus. Krystallisiert mit Krystallbenzol, bezw. Toluol. Die Lsg. der Verb. in H_2SO_4 färbt sich fuchsinrot mit zinnoberroter Fluorescenz, welche nach längerem Stehen verschwindet. Bei direkter Destillation zerfällt der Körper wie das Isomere. — *2-Äthoxybenzaldiacetophenon,* $C_{25}H_{24}O_3$, aus 2-Oxybenzaldiacetophenon, KOH und C_2H_5Br erhalten, bildet dicke, weifse Prismen aus A., F. 95°; seine Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt nach sehr langem Stehen schwache, grüne Fluorescenz (die des zugehörigen Phenols fluoresziert sofort bläulich). Die Verb. entsteht auch aus Äthylsalicylaldehyd u. Acetophenon analog der Darst. des Benzaldiacetophenons. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 1488—94. 8/6. [18/5.] Bern. Univ.-Lab.) V. SODEN.

St. von Kostanecki und **J. Tambor,** *Über die Einwirkung von Alkalien auf Benzalacetophenon und Benzaldiacetophenon* (vergl. vorst. Ref.). Wenn man nach Gleichung:

$$2C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5 + CH_3.CO.C_6H_5 = C_{38}H_{32}O$$

8 g Benzalacetophenon, 2,4 g Acetophenon, 80 g A. u. 15 g 40%ig. NaOH-Lsg. einige Zeit auf dem Wasserbade kocht, so bildet sich *Dibenzaltriacetophenon* vom F. 256°; beim Erwärmen desselben Gemisches auf nur 40—50° entsteht das Isomere vom F. 198°. Läfst man im obigen Gemisch das Acetophenon weg, so bilden sich, wenn

auch mit geringerer Ausbeute, unter den erwähnten Bedingungen wieder die beiden Isomeren, was sich durch die Gleichung:

$$3C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5 + H_2O = C_{38}H_{32}O_3 + C_6H_5CHO$$

wiedergeben läfst. — 2 g Benzalacetophenon, 3,3 g Benzaldiacetophenon, 30 g A. und 6 g 40%ig. NaOH-Lsg. einige Stunden auf 40—50° erhitzt, geben das Dibenzaltriacetophenon, F. 198°, in guter Ausbeute:

$$C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5 + C_6H_5.CH.(CH_2.CO.C_6H_5)_2 = C_{38}H_{32}O_3.$$

Benzaldiacetophenon allein liefert die Verb. nicht, wohl aber beim Kochen mit NaOH die Verb. vom F. 256°:

$$2C_6H_5.CH.(CH_2.CO.C_6H_5)_2 = C_{38}H_{32}O_3 + CH_3.CO.C_6H_5.$$

Diese Unterss. ergeben, dafs ungesättigte Ketone, wie auch die 1.5-Diketone, welche Methylengruppen neben Carbonylen enthalten, die gegen Alkalien beständigeren (1.4'.7)-Triketone liefern können. Ein vorzügliches Reagens auf 1.5-Diketone ist konz. H_2SO_4, in welcher sich dieselben farblos bis schwach gelblich (grüne bis blaue Fluoreszenz) l., während die ungesättigten Ketone sich orangegelb, die (1.4'.7)-Triketone rot auflösen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1495—97. 8/6. [18/5.] Bern. Univ.-Lab.) V. SODEN.

Victor Meyer, *Notizen zur Chemie der Esterbildung.* I. Über das Mesitylen aus Aceton. Die von LUCAS (**96**. I. 1101) mitgeteilten Beobachtungen über die Beimengung von Hemellithol hat auch **C. Sohn** im Laboratorium des Vf. vor längerer Zeit gemacht. Bei der Esterifizierung von Mesitylencarbonsäure hatten sich geringe Mengen Ester, K. 255—260°, gebildet, welcher beim Verseifen *Prehnitylsäure*, lange Prismen, F. 167—168°, wl. in Lg., gab. Die Ursache der Bildung der isomeren Verb. bei Darst. von Mesitylen aus Aceton erklärt Vf. dadurch, dafs nach JACOBSEN die Seitenketten alkylierter Benzole durch H_2SO_4 ihre Stellung zu ändern vermögen. — II. Sterische Wirkung atomreicher Alkyle bei der Esterbildung. Die hindernde Wirkung der normalen Alkyle bei der Esterbildung wird nur durch das erste C-Atom ausgeübt. Diese Annahme wird durch folgende Verss. gestützt. Das Ag-Salz der symmetrischen Trinitrobenzoës., welche mit A. und HCl selbst in 30 Tagen nicht esterifiziert wird, giebt mit Cetyljodid sehr leicht einen Ester, $C_6H_2(NO_2)_3$.$COO.C_{16}H_{31}$, weifse Krystalle, F. 121—122°, in kleinen Mengen unzers. destillierbar. Auch die wie eine o-o-substituierte S. wirkende Oxynaphtoës. giebt auf diesem Wege einen Cetylester. — III. Zweckmäfsige Ausführung der Esterprobe. Für substituierte Benzoëss. wendet Vf. fast nur das FISCHER'sche Verf., 3—5-stündiges Kochen mit A., welcher 3% HCl enthält, an. — IV. Esterbildung der Hemimellithsäure. Nach GRAEBE und LEONHARDT (**96**. I. 752) bildet diese S. mit A. u. HCl in der Kälte nur einen Dimethylester. In sd. alkoh. Lsg. mit HCl mehrere Stunden behandelt, anhydrisiert diese S. sich und giebt dann einen Trimethylester in geringer Menge, welcher in W. zll. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1397—1402. 8/6. Heidelberg. Univ.-Lab.) HESSE.

E. Börnstein, *Über die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Nitrosodimethylanilin.* 1 Tl. Nitrosobase in 15—20 Tln. C_6H_6 gel. u. mit 1/2 Tl. Benzolsulfochlorid versetzt scheidet bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit ein Gemisch von gelblichen Kryställchen und schwarzen harzigen Massen aus. Die Benzollsg. wird abfiltriert, und aus dem Rückstande werden die krystallinischen Bestandteile mit sd. Bzl. extrahiert. Die schwarze M. bleibt dabei ungel. zurück. Beide Benzollösungen werden behufs Trennung der gelösten Verbb. mit verd. H_2SO_4 (1 : 5) ausgeschüttelt; durch Fällen der sauren Lsg. mit Soda, Auswaschen des Nd. mit sd. W. und Um-

krystallisieren desselben aus CH_3OH u. Chlf. erhält man glänzende, braune Kryställchen mit blauem Schimmer von *Tetramethylazoxyanilin*, $N_2O[C_6H_4.N.(CH_3)_2]_2$. Aus den mit H_2SO_4 behandelten benzolischen Lsgg. zieht HCl beim Schütteln zwei weitere Verbb. (Ausbeute zusammen ca. 1,5%) aus, welche durch Soda gefällt und in Bzl. aufgenommen werden. Durch Abdestillieren des Bzl. und Auskochen der erhaltenen bräunlichen M. mit absolutem A. werden sie getrennt. Die in A. wl. Verb., broncegelbe Nadeln, F. 183°, deren Zus. auf eine O-reichere Trimethylverb., als es das Trimethylazoxyanilin ist, hinweist, scheint eine *„Azoperoxyverbindung“* mit der Atomgruppierung $\begin{array}{l} O—N— \\ | \quad | \\ O—N— \end{array}$ zu sein. Die in A. ll. Verb., zinnoberrote Nadeln mit blauem Reflex, F. 144°, ist eine unsym. Azoxyverb. *„Trimethylazoxyanilin“*, $CH_3.HN.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.N(CH_3)_2$, welche, mit Sn und HCl reduziert, ein Gemisch zweier Basen: p-Amidodimethylanilin (Benzoylverb., F. 228°) und Monomethyl-p-phenylendiamin (Dibenzoylderivat, F. 164,5°) liefert, die durch ihre Benzoylverbb. getrennt werden. Schliefslich befindet sich in der mit H_2SO_4 und HCl behandelten Benzollsg. noch eine Verb., die durch Waschen der Lsg. mit verd. NaOH-Lauge und Abdestillieren des Bzl. als bräunliche M. gewonnen wird. Durch Lösen dieser M. in Bzl., Ausfällen mit PAe. und Umkrystallisieren aus h., verd. A. erhält man hellgelbe Nadeln des *p-Nitrosophenolbenzolsulfosäureesters*, $C_6H_5.SO_3.C_6H_4.NO$, F. 132°, welche bei ihrer Reduktion und Benzoylierung Dibenzoyl-p-amidophenol, F. 234°, liefern.

Die Unters. der bei der ursprünglichen Rk. gebildeten schwarzen Masse, welche nach der Extraktion mit Bzl. zurückbleibt, mufs **sofort** in Angriff genommen werden, weil die M. sonst an der Luft teerig wird. Durch Lösen der schwarzen M. in w. W., Behandeln mit Tierkohle und Eindampfen erhält man graue Krystalle, welche durch häufiges Umkrystallisieren aus W. (mit Tierkohle) und zuletzt aus h. A. und W. weifs werden. Sie bestehen aus *benzolsufonsaurem p-Phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2.HSO_3.C_6H_5)_2$ und werden durch HCl-Gas in wss. Lsg. in S. und Base zerlegt. In der wss. Mutterlauge dieses Salzes wurden durch Sättigen mit HCl-Gas und Bezoylieren der gewonnenen Basen Monomethyl- und Dimethyl-p-phenylendiamin (letzteres sehr wenig) nachgewiesen.

Es verläuft hiernach die Einw. von Benzolsulfolchlorid auf Nitrosodimethylanilin folgendermafsen:

1. Reduktion der Nitrosogruppe über die Azoperoxy- (?) und Azoxygruppe zur Amidogruppe. — 2. Ersetzung der Dimethylamidogruppe durch die OH-Gruppe (nur 4% Ausbeute). — 3. Ausstofsung der einzelnen Methylgruppen aus der Dimethylamidogruppe, indem die Nitrosogruppe mehr oder weniger weit auf Kosten der Methylgruppen, welche dabei zu Ameisens. oxydiert werden, reduziert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1479—88. 8/6. [27/4*.] Berlin.) V. Soden.

Arthur W. Palmer und **William C. Brenke**, *Über symmetrisches Triamidotoluol.* Trinitrodibromtoluol, F. 229°, giebt bei mehrtägiger Digestion mit Zinn und HCl eine klare Lsg., aus welcher durch HCl-Gas das Zinndoppelsalz des Triamidotoluols gefällt wird. Durch H_2S wird diese Verb. entzinnt, ihr Chlorhydrat analysiert, Sulfat, Pikrat und freie Base dargestellt. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1346—47. 8/6. [24/3.] Champaign. Chem. Lab. d. Univ. von Illinois.)

Fromm.

Maurice Prud'homme, *Kondensation von Hydrolen und aromatischen Aminen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.* Bei der Kondensation von p-Nitroamidobenzhydrol mit Benzylanilin, Dibenzylanilin u. Äthylbenzylanilin in Ggw. von konz. H_2SO_4 entstehen violettrote Farbstoffe, welche von den bei Ggw. von A. und HCl entstehenden, mehr oder weniger blauen Fuchsinen verschieden sind. Mit

p-Nitrodiäthylamidobenzhydrol bilden sich blaugrüne Farbstoffe. Die Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Benzylanilin, Dibenzylanilin u. Äthylbenzylanilin in Ggw. von konz. H_2SO_4 liefert Leukobasen, welche bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Eg. rein grüne Farbstoffe bilden, während die mit HCl und A. gewonnenen Farbstoffe violett mit bläulichem Ton sind. Die Kondensationen wurden durch 48-stünd. Erhitzen auf 75° und Anwendung von 15 Tln. H_2SO_4 (65° Bé.) auf 1 Tl. Hydrol bewirkt. Diese drei Reihen von Farbstoffen leiten sich von den drei folgenden Typen ab:

$$\mathrm{Cl.C}{<}\begin{matrix}C_6H_5\\(C_6H_4NH_2)_2\end{matrix} \qquad \mathrm{Cl.C}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NR_2\end{matrix} \qquad \mathrm{Cl.C}{<}\begin{matrix}C_6H_5\\(C_6H_4NR_2)_2\end{matrix}$$

Violettrot. Blaugrün. Grün.

In diesen Formeln bedeutet R ein alkoh. Radikal.

Ein Repräsentant des zweiten Typus wurde durch Stehenlassen (48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, zeitweiliges Umrühren) einer Lsg. des p-Nitrodiäthylamidobenzhydrols in einem Gemisch von gleichen Teilen Bzl. und konz. H_2SO_4 und Umwandlung des vom Bzl. befreiten p-Nitrodiäthylamidotriphenylmethans in einen Farbstoff nach der für die Synthese des Parafuchsins vom Vf. angegebenen Methode gewonnen. — Noelting hat zuerst auf den Einfluſs des Kondensationsmittels auf die Farbe des Farbstoffs aufmerksam gemacht. Verfasser konstatierte, daſs p-Nitrodiäthylamidobenzhydrol sich mit Benzylamin in Gegenwart von konz. H_2SO_4 (24 Stdn. bei 75°) kondensiert. Der durch gemäſsigte Reduktion und Umwandlung in eine S. entstehende Farbstoff ist blaugrün, derselbe gehört also zum zweiten der obigen drei Typen. Es gelang nicht, Benzylamin mit den Hydrolen in Ggw. von HCl und A. zu kondensieren. Benzylamin verhält sich also wie die aromat. KW-stoffe. — In Ggw. von konz. H_2SO_4 verhalten sich Benzylanilin, Dibenzylanilin und Äthylbenzylanilin wie Dibenzyl-p-toluidin u. Benzylamin. Die entsprechenden Farbstoffe müssen also als Derivate des Diamidotriphenylmethans mit violettroter, blaugrüner oder grüner Nuance betrachtet werden, je nachdem keine, eine oder zwei Amidogruppen substituiert sind. — Nach den Resultaten bei der Kondensation des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit Diäthylanilin, bei welcher neben einem violetten auch ein grüner Farbstoff entstand, ist es wahrscheinlich, daſs bei Ggw. von konz. H_2SO_4 die Kondensation eines Hydrols mit einem Amin, in welchem die p-Stellung frei ist, der allgemeinen Regel folgend an der p-Stellung erfolgt, daſs daneben aber auch Kondensation an der o- oder m-Stellung stattfindet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 717—20. 5/6.) Hesse.

W. v. Miller und **Jos. Plöchl**, *Zur Stereochemie der Stickstoffverbindungen.* Auſser den früher (**94**. II. 98) beschriebenen stereoisomeren Anilverbb. gelang die Darst. zweier anderer N-isomerer Körper, nämlich der Anhydroverbb. aus p-Anisidin und Propionaldehyd, worüber demnächst berichtet wird. Ferner konnten zwei N-Derivate der allgemeinen Form NR′R″R‴, bei denen sich die früher von Hantzsch und Werner für möglich gehaltene Asymmetrie des N durch Auftreten optisch isomerer Formen hätte äuſsern müssen, erhalten werden. Diese zwei Verbb. sind jedoch optisch negativ. Ein asymmetrisches dreiwertiges N-Atom kann, wie Werner schon betont hat, nicht im gleichen Sinne bestehen, wie ein asymmetrisches C-Atom. Die Isomerie der aufgefundenen N-Verbb. läſst sich unter der Annahme, daſs die drei den H im NH_3 substituierenden Gruppen in einer Ebene liegen, durch das Schema $N{<}\begin{matrix}a\\b\\c\end{matrix}$ und $N{<}\begin{matrix}a\\c\\b\end{matrix}$ veranschaulichen. Diese Verbb. entstehen aus Acet- oder

Propionaldehyd und asym. m-Xylidin in HCl-Lsg.; Acetaldehyd u. asym. m-Xylidin geben in alk. oder äth. Lsg. Äthyliden-m-xylidin, $CH_3.CH:N.C_6H_3(CH_3)_2$, in w. wss. Lsg. dagegen die sekundäre dimolekulare Base $\begin{matrix} CH_3.CH.NH.C_6H_3(CH_3)_2 \\ \cdot \\ CH_2.CH:N.C_6H_3(CH_3)_2 \end{matrix}$, F. 147°, und in HCl-saurer Lsg. durch Zusammentritt von 1 Xylidin mit 2 CH_3CHO zwei isomere Formen der Konstitution I. und II. In beiden letzteren Formen ist der Aldehydsauerstoff noch vorhanden; mit m-Xylidin bilden sie die dimolekulare Base.

I.
$CH(CH_3).CH_2.CHO$
$N—C_6H_3(CH_3)_2$
H

II.
$CH(CH_3).CH_2.CHO$
$N—H$
$C_6H_3(CH_3)_2$.

Experimenteller Teil. **G. Mozdzynski**, *Acetaldehyd und as-m-Xylidin.* Mit viel W. längere Zeit auf 70° erhitzt, geben beide Komponenten die *dimolekulare Base*, farblose Krystalle, F. 147°. In saurer Lsg. kondensiert, entstehen die Körper I. u. II. Zu einer Lsg. von 20 g Xylidin in 40 g konz. HCl und 300 g W. läfst man 15 g Aldehyd zutropfen und 24 Stunden stehen; mit wenig NaOH oder NH_3 wird etwas Harz abgeschieden u. das mit Alkali aus dem Filtrat gefällte rotgelbe, dicke Öl mit Ä. aufgenommen. Aus der konz. äth. Lsg. fallen die zwei isomeren Basen (F. 131 u. 102°) auf Zusatz von PAe. gelbkrystallin. aus u. müssen mechanisch mit der Lupe ausgelesen u. getrennt werden. Die *Base* vom *F. 102°*, $C_{12}H_{17}NO$, bildet kurze Prismen monoklinen Systems, ll. in Ä., Bzl., Toluol, die *Base* vom *F. 131°*, $C_{12}H_{17}NO$, bildet lange Prismen des triklinen Systems u. ist swl. in Ä., Bzl., Toluol. Beide Isomeren reduzieren w. ammoniakal. Ag-Lsg., geben die Nitrosork., bilden die gleiche *Benzoylverbindung* F. 157° und dasselbe *Oxim* F. 165°. Sie kondensieren sich (die niedriger schm. leichter) mit m-Xylidin zur dimolekularen Verb.; *Kondensationsprodukt* mit *Anilin*, F. 94°, seidenglänzende Nadeln, mit *Anisidin* F. 118—119°. Aus der dimolekularen Verb. spaltet HCl Xylidin ab unter Bildung der Base vom F. 102° (!); letztere, als die labilere Form, läfst sich durch Erwärmen mit W., Erhitzen, Umkrystallisieren, Stehenlassen mit verd. HCl in die höher schm. Base, F. 131°, überführen; drei Stunden über 102° erhitzt, bildet sie viel o-p-Dimethylchinaldin. Neben diesen beiden Isomeren entsteht zuweilen ein dritter Körper vom F. 55—60°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1462—72. 8/6. [20/5.] München. Chem. Labor. d. techn. Hochschule.)

v. Soden.

O. Hinsberg u. **P. Koller**, *Über die Einwirkung der Aldehyde auf aromatische o-Diamine.* IV. Abhandlung. Aromatische o-Diamine vereinigen sich mit aromatischen Aldehyden zu Verbb. der Formeln $H_2N.C_xH_y.N:CHR$ und $C_xH_y(N:CHR)_2$ (vgl. Hinsberg u. Funke, **94**. II. 680). Analoge Kondensationsprodd. erhält man mit Acetessigester. In saurer Lsg. entstehen Abkömmlinge der Imidazolreihe. — *Benzyliden-o-phenylendiamin*, $H_2N.C_6H_4.N:CHC_6H_5$; 5 g o-Phenylendiamin, in wenig Ä. suspendiert, werden mit Benzaldehyd (1 Mol. Gew.) unter starker Abkühlung geschüttelt. Der gelbe Krystallbrei wird mit k. A. gewaschen u. aus Lg. umkrystallisiert, F. 60—61°. Die Verb. geht bei längerem Erhitzen auf 100° oder beim Kochen in alkoh. oder äth. Lsg. oder beim längeren Erwärmen mit Mineralss. in *Imidazol*, F. 280°, $C_6H_4<{N \atop NH}>C.C_6H_5$, über. — *Dibenzyliden-o-phenylendiamin*, $C_6H_4(N:CH C_6H_5)_2$, entsteht analog der obigen Verb. unter Anwendung von 2 Mol. Gew. Benzaldehyd (Abkühlung —20°); es scheiden sich dabei zunächst Krystalle eines bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssigen Zwischenprod. aus, welches beim Stehen (einige Tage) im geschlossenen Gefäfse in die gewünschte Verb. übergeht; blafsgelbe Prismen,

F. 106° (aus Lg.). Der Körper geht unter ähnlichen Bedingungen wie der vorige in *Benzaldehydin*, $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N-CH_2C_6H_5}{N}{>}C.C_6H_5$, über.

Benzyliden-1,2-naphtylendiamin, $H_2N.C_{10}H_6.N:CH.C_6H_5$, Darst. wie oben, gelbe Kryställchen aus A., F. 156—157°. Die Verb. ist ziemlich beständig und geht erst beim Erwärmen mit einer Lsg. von Br in Na von OH-Lsg. in das entsprechende *Phenylnaphtimidazol*, F. 210°, über. Eine Dibenzylidenverb. wurde nicht erhalten. — *Amidophenylimido-β-buttersäureäthyläther*, $H_2N.C_6H_4N:C:(CH_3)CH_2.COOC_2H_5$, Schütteln von fein zerriebenem o-Phenylendiamin mit äquival. Menge Acetessigester, farblose Blättchen, F. 85°; anstatt dieser Verb. wurde einmal unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen eine labilere Modifikation, F. 59°, erhalten, welche beim Umkrystallisieren aus Lg. in erstere übergeht. Beide Modifikationen geben beim Erwärmen für sich Essigäther und *Methylbenzimidazol*, $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}{>}C.CH_3$. — *p-Nitrobenzylidenamidophenylimido-β-buttersäureäthylester*, $O_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.N:C:(CH_3).CH_2COOC_2H_5$, aus der vorigen Verb. vom F. 85° u. p-Nitrobenzaldehyd gewonnen, scharlachrote Nadeln, F. 99°; die von der Darst. herrührenden Mutterlaugen enthalten geringe Mengen p-Nitrophenylbenzbenzylimidazol, F. 322°. — *o-Amidophenylimidobuttersäuremethylester*, $H_2N.C_6H_4N:C:(CH_3)CH_2COOCH_3$, weiße Nadeln, F. 87°. — *Amidobenzaldehydin*, $H_2N.C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.CH_2.C_6H_5}{N}{>}C.C_6H_5$; salzsaures Triamidobenzol (1,2,4) wird mit alkoh. Lsg. von 2 Mol. Gew. Benzaldehyd mehrere Tage unter öfterem Schütteln stehen gelassen; das erhaltene Chlorhydrat, derbe, farblose oder grünliche Krystalle, liefert eine schwer krystallisierende Base, F. 121°, ll. in A. mit blauer Fluorescenz (Reinigung: öfteres Lösen in A., Entfärben mit Tierkohle, Fällen mit etwas konz. wss. NaCl-Lsg.). — *α-β-Naphtobenzaldehydin*, $C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.CH_2.C_6H_5}{N}{>}C.C_6H_5$: 5 g 1,2-Naphtylendiaminchlorhydrat in w. Eg. lösen, mit 4,7 g Benzaldehyd versetzen und das erhaltene HCl-Salz mit NH_3 zers., F. 117° (aus A.).

o-Phenylendiamin (1 Mol.) und Acetaldehyd (2 Mol.), in alkoh. Lsg. erwärmt, geben ein öliges, über 300° sd. Prod. von noch unbekannter Konstitution. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1497—1504. 8/6. [28/5.] Genf. Univ.-Lab.) v. SODEN.

Maurice Prud'homme, *Über benzylierte Parafuchsine.* Vf. stellte mit Hilfe der entsprechenden p-Nitrodiamidotriphenylmethane eine Reihe von Parafuchsinen dar, welche in einem oder in zwei Benzolkernen benzyliert waren. Die p-Nitrodiamidotriphenylmethane wurden durch Kondensation des p-Nitroamidobenzhydrols, des p-Nitrodiäthylamidobenzhydrols und des p-Nitrobenzaldehyds mit Monobenzylanilin, Dibenzylanilin und Äthylbenzylanilin durch Erhitzen auf dem Wasserbad in Ggw. von HCl und A. gewonnen. Die Reduktion zu Hydroxylaminen erfolgte durch Erhitzen mit Zinkstaub und 60%ig. A. auf dem Wasserbad, nach 10 Min. wird die siedende alkoh. Lsg. filtriert und mit wenig HCl gekocht, wodurch der Farbstoff gebildet wird.

Derivate des Monobenzylanilins. I. *Monobenzylparafuchsin* aus 1 g p-Nitroamidobenzhydrol, 0,75 g Monobenzylanilin, 1 g HCl, 10 g A. Der erhaltene Farbstoff hat die Nuance eines Fuchsins. — II. *Dibenzylparafuchsin* (zwei Ringe) aus 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd, 2 Mol. Monobenzylanilin, $ZnCl_2$ und A. Nuance: bläuliches Fuchsin. — III. *Diäthylmonobenzylparafuchsin* aus 1 g p-Nitrodiäthylamidobenzhydrol, 0,61 g Monobenzylanilin, 1 g HCl, 10 g Alkohol. Farbe: violettrot. — Derivate des Dibenzylanilins. IV. *Dibenzylparafuchsin* (ein Ring) aus p-Nitro-

amidobenzhydrol, Dibenzylanilin, HCl u. A. Farbe: bläuliches Fuchsin. — V. *Tetrabenzylparafuchsin* aus 1 Mol. Nitrobenzaldehyd, 2 Mol. Dibenzylanilin und $ZnCl_2$. Farbe: rötlich-violett. — VI. *Diäthyldibenzylparafuchsin* aus p-Nitrodiäthylamidobenzhydrol, Dibenzylanilin, HCl u. A. Farbe: violett, aber mehr blau als das vorige Prod. — Derivate des Äthylbenzanilins. VII. *Äthylbenzylparafuchsin* aus p-Nitroamidobenzhydrol, Äthylbenzylanilin, HCl und A. Farbe: sehr stark bläulich gefärbtes Fuchsin. — VIII. *Diäthylbenzylparafuchsin* aus 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd, 2 Mol. Äthylbenzylanilin und $ZnCl_2$. Farbe: violett. — IX. *Diäthyläthylbenzylparafuchsin*, aus p-Nitrodiäthylamidobenzhydrol, Äthylbenzylanilin, HCl und A. Farbe: blaueres Violett, als das vorhergehende Prod.

Der Vergleich der Färbungen dieser neuen Fuchsine auf Seide zeigt, daſs in jeder der drei Serien die Nuance vom ersten bis dritten Glied bläulicher wird. Die korrespondierenden Glieder der drei Reihen werden von der ersten bis zur dritten mehr bläulich. II. u. IV. u. desgl. VI. u. VIII., welche dieselben alkoh. Radikale aber anders verteilt enthalten, unterscheiden sich von einander in der Nuance. Der Einfluſs des Gewichtes der substituierten Radikale scheint zu verschwinden. Dibenzylanilin z. B. wirkt weniger ein, als Äthylbenzylanilin. Vergleicht man diese Farbstoffe mit den methylierten und äthylierten Fuchsinen, so konstatiert man, daſs der Effekt einer Benzylierung dem einer Methylierung analog, aber doch etwas geringer ist. Diese Regel wurde durch Darst. eines Triäthylbenzylparafuchsins durch Kondensieren von Orthoameisenäther mit Äthylbenzylanilin in Ggw. von $ZnCl_2$ bestätigt. Der erhaltene Farbstoff zeigt eine violette Nuance, welche zwischen der des hexamethylierten und hexaäthylierten Violetts liegt. Die Gruppe $C_6H_5CH_2$ wirkt also ungefähr wie CH_3, d. h. die Gruppe C_6H_5 der ersten Gruppe würde ohne Einw. auf die Färbung sein. Die Wirkung einer C_6H_5-Gruppe bei Substitution in der NH_2-Gruppe bewirkt die Umwandlung eines roten Farbstoffs in einen blauen. Der Unterschied der Wirkung von Benzyl und Phenyl rührt daher, daſs beim Benzyl der Phenylrest mittels der CH_2-Gruppe verknüpft wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 720—23. 5/6.) HESSE.

Léon Lefèvre, *Induline und Safranine.* Vf. stellt die Resultate der jüngsten Forschungen über Safranine und Induline von JAUBERT, RIS, FISCHER und HEPP, KEHRMANN und von NIETZKI (**95**. I. 336. 690. 691. 878. 879; **95**. II. 94. 218. 486. 714; **96**. I. 250. 704. 807) in übersichtlicher Weise zusammen. Zur Nomenklatur macht Vf. einige neue Vorschläge. Er behält zunächst die Namen Induline (I.) und Safranine (II.) bei.

I.

$$HN{=}C_6H_3{<}{}^{N}_{N}{>}C_6H_4$$
$$\quad\;\; | \atop R$$

II.

$$HN{=}C_6H_3{<}{}^{N}_{N}{>}C_6H_3NH_2$$
$$\quad\;\; | \atop R$$

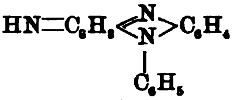
R kann ein aromatisches oder aliphatisches Radikal sein. Bei Substitution in den aromatischen Kernen beginnt man bei der Bezeichnung mit demjenigen, welcher die chinoïde Bindung enthält, dann folgt der andere u. schlieſslich eventuell der mit dem nicht chinoïd gebundenen N verbundene Kern. z. B.:

$$HN{=}C_6H_3{<}{}^{N}_{N}{>}C_6H_4$$
$$| \atop CH_3$$

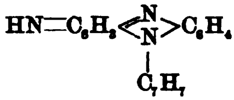
Benzomethoindulin

$$HN{=}C_6H_3{<}{}^{N}_{N}{>}C_7H_7$$
$$| \atop C_6H_5$$

Benzotolubenzindulin

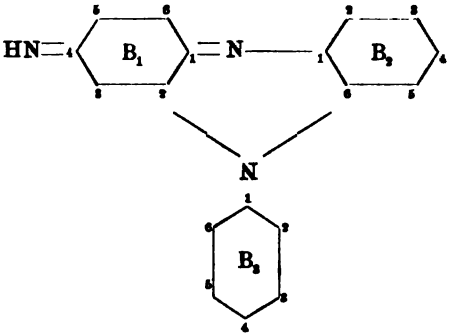


Benzindulin



Benzotoluindulin.

Um die Stellung einzelner Substituenten zu bezeichnen, bedient sich Vf. folgenden verständlichen Schemas:

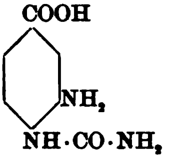


(Mon. scient. [4.) **10**. I. 408—12.) MÜHLERT.

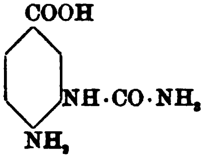
P. Cazeneuve, *Über eine charakteristische Unterscheidung des gewöhnlichen Fuchsins und des Säurefuchsins S. — Über die Schiff'sche Reaktion.* Während eine durch SO_2 entfärbte Lsg. des gewöhnlichen Rosanilins durch Zusatz von Formaldehyd oder Acetaldehyd enthaltendem A. violett gefärbt wird, wird eine entsprechende Lsg. des Säurefuchsins schwach rosig gefärbt. Diese Färbung ist nur die sehr verdünnte anfängliche Farbe. Aufserdem wird diese rosige Färbung um so schwächer, je aldehydreicher der A. ist. — Die von URBAIN (**96**. I. 1105) angenommene Bildung von Kondensationsprodd. der Aldehyde mit dem Rosanilin ist nur eine Hypothese, welche erst durch Isolierung der gebildeten Produkte bewiesen werden mufs. Wenn diese Hypothese bestätigt wird, so kann man bei der Unfähigkeit des Säurefuchsins, bei Ggw. von Aldehyden sich zu färben, annehmen, dafs die Bindung der Aldehyde an das Rosanilinmolekül an derselben Stelle des Ringes stattfindet, wo die Sulfurierung stattgefunden hat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 723—24. 5/6.) HESSE.

Th. Zincke, *Über Aximidoverbindungen.* (4. Mitteilung). *Über Aximidouramidobenzoësäuren und Aximidobenzoësäuren* von **Th. Zincke und Br. Helmert.** Die Azimide wurden von GRIESS als symmetrische Verbb. aufgefafst, da nach der Meinung dieses Forschers aus den beiden Amidouramidobenzoësäuren (I. u. II.) mittels salpetriger S. ein und dieselbe *Aximidouramidobenzoësäure* (III.) entsteht.

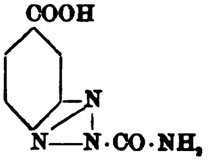
I.



II.

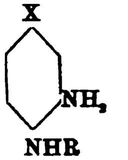


III.

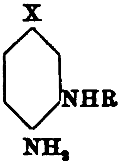


Es sollten nach GRIESS die Verbb. vom Typus (IV. u. V.) zu derselben Azimidoverb. (VI.) führen:

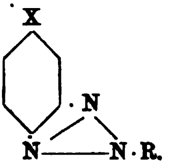
IV.



V.

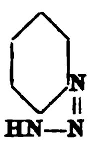


VI.



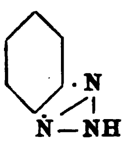
Spätere Beobachtungen sprechen aber dafür, dafs die Azimide unsymmetrisch konstituiert sind, so dafs ihnen die KEKULÉ'sche Formel (VII.) zukommt, während die *Pseudoazimide* (ZINCKE) die GRIESS'sche Formel (VIII.) besitzen:

VII.



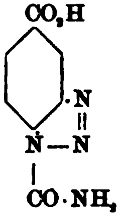
Azimid

VIII.



Pseudoamid

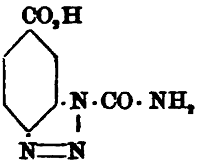
IX.



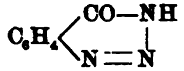
Dementsprechend müfsten aus beiden obigen Amidouramidosäuren (I. u. II.) zwei verschiedene Azimidouramidobenzoësäuren (IX. u. X.) entstehen, und in der That ergab sich aus den Verss. der Vff. folgendes: „Die Azimidouramidobenzoësäuren sind aller Wahrscheinlichkeit nach nicht identisch, ihr Verhalten spricht vielmehr dafür, dafs zwei verschiedene SS. vorliegen, welche aber bei der Zers. ein und dieselbe Azimidobenzoësäure liefern".

Gegen die GRIESS'sche Formel spricht u. a. ferner das Verhalten des Benzazimids (XI.), welches analog einer Diazoverb. nach FINGER (1894) durch Erhitzen mit HCl oder H_2SO_4 in Stickstoff und Chlor.-, resp. Oxybenzoës. gespalten wird, was mit der GRIESS'schen Formel (XII.) nicht im Einklang steht.

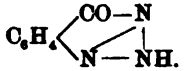
X.



XI.



XII.



Vff. verfolgten zu ihrer Unters. den von GRIESS eingeschlagenen Weg, nitrierten zunächst die beiden *Uramidobenzoësäuren* zu *Dinitrouramidobenzoësäuren* (XIII. wohl primäre Nitroharnstoffderivate), entfernten aus diesen durch Kochen mit Ammoniak die eine Nitrogruppe (unter lebhafter Stickoxydulentwicklung; höchst wahrscheinlich unter vorhergehender Bildung von Nitramin, das sofort in N_2O und H_2O zerfällt) und reduzierten die resultierenden *Nitrouramidobenzoësäuren* zu *Amidouramidobenzoësäuren*, welche dann mit salpetriger S. die Azimidoverbb. gaben. Die *Azimidobenzoësäure* erhielten, Vff. sowohl aus o-Diamidobenzoësäure als auch aus m- und p-Azimidouramidobenzoësäure, so dafs nur eine derartige S. existiert (s. o.); dieselbe wird durch $KMnO_4$ leicht zu der *Azimidoäthylendicarbonsäure* (Osotriazondicarbonsäure (XIV.) (s. auch BLADIN **93**. I. 646) oxydiert, welch' letztere aus allen Azimidoverbb. der Benzolreihe erhalten werden kann.

XIII.

$C_6H_3 \begin{cases} COOH \\ NH—CO—NH(NO_2) \\ NO_2 \end{cases}$

XIV.

$N \begin{cases} N—C—COOH \\ \| \\ NH.C—COOH. \end{cases}$

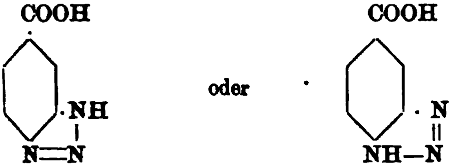
A. m-Uramidobenzoësäure und Umwandlungsprodukte: V… 1. *m-Uramidobenzoësäure*, $C_6H_4(CO_2H)^1(NH.CONH_2)^3$, F. ca 269—270° unter Z… Blättchen aus h. A.; zl. in Eg.; weniger l. in A.; swl. in W.; unl. in Ä., Bzl.), … MENSCHUTKIN aus m-Amidobenzoësäure und Kaliumcyanat dargestellt, giebt u. a. den *Methylester* $C_9H_{10}N_2O_3$ (F. 185°, Nadeln aus Eg.; ll. in A.). — 2. *m-Uramidodibenzoësäure*, $HOCO.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$ (F. oberhalb 270°; fast unl.); erhalten durch Kochen von m-uramidobenzoës. Barium (wss. Lsg.), und Reinigen mittels des Ammoniumsalzes (glänzende Nadeln); giebt u. a. den *Methylester*, $C_{17}H_{16}N_2O_5$ (F. 223° unter Zers.; glänzende Blättchen aus Methylalkohol). — 3. p-Nitro-m-uramidobenzoësäure, $C_6H_3(CO_2H)^1(NO_2)^4(NH.CO.NH_2)^3$ (Z. 220° unter Rotfärbung; gelbe Nadeln aus W., 50%ig Essigsäure), giebt das Bariumsalz, $(C_8H_6N_3O_5)_2$Ba (gelbe Nädelchen), den Methylester, $C_9H_9N_3O_5$, (F. 184°, schwefelgelbe Nadeln aus Methylalkohol). — 4. *p-Amido-m-uramidobenzoësäure*, $C_6H_3(CO_2H)^1(NH_2)^4(NH.CO.NH_2)^3$ (F. oberhalb 270°; mikr. Nädelchen aus A.), aus der Nitroverb. (3), (mittels Sn und HCl). — 5. *m-p-Amidocarboxamidobenzoësäure*, $(HOCO)^1.C_6H_3<[NH]_2>^{3,4}CO$ (F. oberhalb 270°; weifser pulveriger Nd.; wl.), aus m-Amido-p-uramidobenzoësäure durch Kochen mit W. oder besser mit verd. Salzs. (GRIESS); giebt das Ammoniumsalz (weifse Nadeln). — 6. *Azimido-m-uramidobenzoësäure*, (X) (schm. noch nicht bei 270°; weifsliches, amorphes Pulver; wl. in A., etwas leichter l. in Eg.; unl. in Ä., Bzl.), aus der Amidosäure (4) mittels HNO_2 in nicht ganz reinem Zustand erhalten; wird beim Erhitzen der Lsgg., ferner schon beim Lösen in NH_3, Na_2CO_3, NaOH, KOH in der Kälte unter Aufnahme von W. in Azimidobenzoësäure, Kohlendioxyd und Ammoniak zers.

B. p-Uramidobenzoësäure und ihre Umwandlungsprodukte: 1. *p-Uramidobenzoësäure*, $C_6H_4(CO_2H)^1(NH.CO.NH_2)^4$ (schm. noch nicht bei 270°; glänzende Blättchen; zll. in h. Eg.; l. in A.; swl. in W., Ä.), erhalten aus p-Amidobenzoësäure und Kaliumcyanat giebt u. a. das Ammoniumsalz (monokline Tafeln, ll. in W.; wl. in absol. A.), den *Methylester*, $C_9H_{10}N_2O_3$ (F. 252°, Krystallkörner aus A.). — 2. *p-Uramidodibenzoësäure*, $C_{15}H_{12}O_5N_2$, (F. oberhalb 270°; weifs, amorph.: swl. bis unl.), durch Kochen der Lsg. von p-uramidobenzoës. Barium, Überführen in das NH_4-Salz und Zersetzen des letzteren mit HCl; giebt den *Methylester*, (F. 246° unter Gasentw.; weifse Täfelchen aus Methylalkohol,). — 3. m-Nitro-p-uramidobenzoësäure, $C_6H_3(CO_2H)^1(NO_2)^3(NH.CO.NH_2)^4$, (F. 221° unter Zers.; gelbe Nädelchen aus 50%ig Essigsäure; zl. in Eg.; wl. in A., W.; swl. in Ä.), aus der Dinitro-p-uramidobenzoës. $C_8H_6N_4O_7$ (F. 268—ca. 270°, weifsgelbe Nädelchen) durch Kochen mit verd. Ammoniak unter N_2O-Entw.; giebt das Bariumsalz (gelbe Nädelchen aus h. W.), den Methylester, $C_9H_9N_3O_5$, (F. 189°, gelbe Nädelchen aus Methylalkohol). — 4. *m-Amido-p-uramidobenzoësäure*, $C_6H_3(CO_2H)^1(NH_2)^3(NH.CO.NH_2)^4$, (F. oberhalb 270°; weifse Nädelchen aus h. W.; wl. in A., Eg.; unl. in Ä., Bzl.). — 5. *Azimido-p-uramidobenzoësäure* (IX.), $C_8H_6N_4O_3$ (F. oberhalb 270°; mikr. Nädelchen aus Aceton; in A. etwas leichter l. als die S. X.), erhalten aus der Amidos. (4).

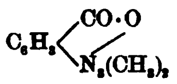
C. m-p-Azimidobenzoësäure (XV.) (F. oberhalb 270°; Nädelchen aus W.; glänzende Blättchen aus Eg.; zll. in A., h. Eg.; wl. in W., Ä.; unl. in Bzl.), erhalten aus salzs. o-Diamidobenzoës. (wss. Lsg.) mittels $NaNO_2$, ferner aus m- u. p-Azimido-uramidobenzoës. durch Lösen in k. Ammoniak, Stehenlassen und Ansäuern (CO_2-Entw.); giebt u. a. folgende Derivate: 1. *Bariumsalz*, $(C_7H_4N_3O_2)_2Ba.4H_2O$ (Nädelchen aus Eg.). — 2. *Methylester*, $C_8H_7N_3O_2$ (F. 170—171°, rhombische Täfelchen aus

[M]ethylalkohol; ll. in A.). — 3. *Benzoësäuredimethylazoniumchlorid*, $HOCO.C_6H_3.N_2(CH_3)_2Cl$ (F. 238° unter Zers.; weiße Nädelchen; sll. in W., A.). — 4. *Methylazimidobenzoësäure*, $HOCO.C_6H_3.N_3.CH_3$ (F. oberhalb 270°; mikr. rundliche Gebilde aus W.; auch Nädelchenwarzen; l. in A., Eg.); aus der vorigen Verb. (3.) durch vorsichtiges Erhitzen. — 5. *Benzoësäuredimethylazammoniumbetaïn* (XVI.), $C_9H_9N_3O_2$ F. 247°, Nadeln aus absol. A.; ll. in W.; l. in A.), erhalten aus Azimidobenzoës.

XV.



XVI.

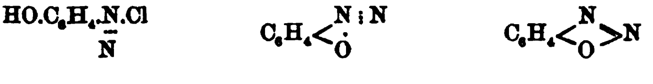


durch Erhitzen mit CH_3OH und CH_3J, Schütteln der Lsg. mit W. und Silberoxyd und Abdampfen. — 6. *Acetazimidobenzoësäure*, $HOCO.C_6H_3.N_3CO.CH_3$ (F. 232° unter Zers.; Nädelchen aus A.), mittels Essigsäureanhydrid. — 7. *Azimidoäthylendicarbonsäure* (XIV.), (F. 200—201° unter stürmischer Gasentwickelung; farblose Blättchen oder Tafeln; ll. in W.). (Liebig's Ann. **291**. 313—41. 28/4. [13/3.].) Wachter.

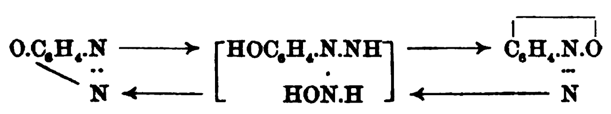
E. **Bamberger**, *Schlufserklärung*. Vf. hält gegenüber der Entgegnung von Hantzsch die Resultate und Ansichten seiner Experimentalkritik über die Arbeiten von Hantzsch aufrecht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1388—90. 8/6. [9/5.].) Schmitz-Dumont.

A. **Hantzsch** und **W. B. Davidson**, *Über Diazophenole*. Die Unters. ergab folgende theoretischen Resultate: 1. Diazophenolsalze sind echte Oxydiazoniumsalze; Diazophenolchlorid ist also Oxydiazoniumchlorid (I.). Die quantitative Unters. ihrer Leitfähigkeit ergab sehr geringe Basizität der stellungsisomeren Oxydiazoniumionen. o-Diazophenolchlorid ist in wss. Lsg. nahezu vollständig hydrolysiert; die p-Verb. ist zwar bedeutend stärker, zeigt jedoch gleichfalls auffallend hohen Zuwachs der Leitfähigkeit mit der Verd. Ein eingehender Vergleich zwischen Oxyphenyldiazoniumverbb. (Diazophenolen) u. Oxyphenyltrimethylammoniumverbb. zeigte, daß letztere Base auch sehr schwach, aber doch stärker als Phenoldiazonium ist. — 2. Die freien Diazophenole schwanken je nach ihrer Natur u. nach den äußeren Bedingungen zwischen den zwei Zuständen des Syndiazoanhydrids (II.) und des Diazoniumanhydrids (III.) hin und her, wobei allerdings der Syndiazotypus meist der

I. II. III.



bevorzugte ist. Analog wie in wss. Ammoniak, als einem Gemisch von viel NH_3 u. wenig NH_4OH, N ebenfalls zwischen dem 3- und 5-wertigen Zustand gewissermaßen hin- u. herschwankt, so dürften die freien Diazophenole in wss. Lsg. aus dem Syndiazo- durch ein nicht realisierbares Zwischenhydrat in den Diazoniumzustand und umgekehrt sich verwandeln:



Für die in organischen Fll. gel. Diazophenole dagegen ist wohl nur die ringförmige Syndiazoanhydridform anzunehmen. Die kryoskopische Unters. der freien Diazophenole in verschiedenen Solvenzien, sowie ihre Leitfähigkeit in wss. Lsg. ergaben — mit Ausnahme der Lsg. in Eg. — die Ionenzahl 1 und einen fast an die Nichtelektrolyte heranreichenden geringen Wert der Leitfähigkeit; da jedoch die Trimethylamidophenole, welche überhaupt nur innere Ammoniumanhydride sein können, sich kryoskopisch und elektrisch nicht wesentlich anders verhielten, so sind obige Resultate für die Syndiazoanhydridnatur der Diazophenole nicht direkt beweisend. Die meisten substituierten Diazophenole, namentlich die halogenisierten u. nitrierten, stellen sich hinsichtlich Löslichkeitsverhältnissen und ihrer intensiven Farbe an sich und in Lsg. den ringförmigen, echten Diazokörpern zur Seite — die Verbb. von Diazonium- und Ammoniumtypus sind farblos und nur in Hydroxylhaltigen Fll. l. — sie erwiesen sich überdies stets als monomolekular, so daſs durch diese Momente entschieden auf die Syndiazoformel dieser freien Diazophenole hingewiesen wird. Die nicht substituierten Diazophenole sind intensiv gelb, leichter l. in W. und A., als in Ä. und Bzl., können aber aus der wss. Lsg. durch letztere Mittel ausgeschüttelt werden, welche Thatsachen auf das leicht verschiebbare Gleichgewicht der oben gegebenen beiden Anhydridformen hinweisen; vielleicht liegt eine feste Lsg. der einen Form in der anderen hier vor. Eintritt negativer Gruppen in den Benzolkern der Diasophenole begünstigt den Syndiazotypus. — 3. a. Oxydiazotate (Metallsalze der Diazophenole) wurden nicht in analysierbarem Zustand erhalten, es trat bei ihnen spontan die typische Diazospaltung der Synreihe ein. b. Durch Einw. von Diazophenolchloriden auf K_2SO_3 enstand auch nicht vorübergehend eine primäre, direkt kuppelnde Form (Syndiazosulfonat), sondern nur die stabile, nichtkuppelnde Reihe, die Antidiazosulfonate $\begin{matrix} HOC_6H_4.N \\ \ddot{} \\ NSO_3Me \end{matrix}$. c. Auch von den Diazophenolcyaniden wurde nur die Antiform gewonnen. Die Hydroxylgruppe wirkt demnach der Bildung offener Syndiazokörper stark entgegen. Die angeführten Thatsachen gelten nur für Ortho- und Paradiazotate; die Metareihe erwies sich infolge zu leichter Zersetzlichkeit für die Unters. unzugänglich.

Im Laufe der Verss. wurden nachstehende Körper dargestellt: *p-Diazophenolchlorid* verliert beim Kochen der wss. Lsg. N leicht und vollständig. — *o-Diazophenolchlorid* entwickelt das Diazo-N viel langsamer, und weder in wss., noch in saurer Lsg. quantitativ. — *m-Diazophenolchlorid*, bräunliche Krystallmasse, entwickelte in wss. Lsg. schon bei 0° N. — *p-Diazophenol-Quecksilberchlorid*, $HO.C_6H_4.N_2Cl, HgCl_2 + H_2O$, weiſse Nadeln, bei 156° zers., reagiert sauer, kuppelt nicht mit freiem β-Naphtol; scheidet sich beim Vermischen der Komponenten in wss. Lsg. aus. *p-Diazophenoljodid-Quecksilberjodid*, $HO.C_6H_4.N_2J, HgJ_2$, dunkelgelbe Krystalle, F. 110°, sehr zers., von A. gel., scheidet es schnell schöne gelbe Krystalle ab, $HO.C_6H_4.N_2J, HgJ_2 + C_6H_4N_2O$; diese Verb. ist weit beständiger, F. 132° unter Zers., entsteht direkt beim Vermischen von Diazophenolchlorid und Kaliumquecksilberjodid in verd. wss. Lsg.; erstgenannte Verb. wird erhalten durch Versetzen konz. wss. p-Diazophenolchlorid-Lsg. mit Kaliumquecksilberjodid, Lösen des abgeschiedenen dunkelgelben Öles in Essigäther u. vorsichtige Zugabe von Chlf. — *Kadmiumverbindungen*, $HO.C_6H_4.N_2J, CdJ_2 + C_6H_4N_2O$, dicke, gelbe Prismen, F. 134°, direkt kuppelnd. $(HO.C_6H_4.N_2J)_2CdJ_2 + C_6H_4N_2O$, lange, gelbe Nadeln, F. 110°, direkt kuppelnd. Beide Verb. entstehen gleichzeitig beim Vermischen der Komponenten in konz. wss. Lsg. als in Essigäther ll. Öl und werden durch Umkrystallisieren aus w. W., in welchem das erstere schwerer l., getrennt; die Salze gehen leicht in einander über, je nachdem die Krystalle des ersten oder zweiten Salzes in die Lsg. gebracht werden. — *Diazophenolchloridkadmiumchlorid*, $HO.C_6H_4.N_2Cl + 2CdCl_2 + C_6H_4N_2O + 2H_2O$,

gelbliche Nadeln, ll. in W., A., schmelzen noch nicht bei 280°. — *Paradiazophenolbromidkupferbromür*, $HO.C_6H_4.N_2.Br.Cu_2Br_2$, orangefarbene Kryställchen, durch A. und W. unter N-Entw. zers., erhalten durch tropfenweise Zugabe einer nicht zu stark sauren Cu_2Br_2-Lsg. in HBr zu einer verd. Lsg. von Diazophenolbromid. Die analog erhaltene *Orthoverbindung* ist noch zersetzlicher.

Paradiazophenol, $C_6H_4N_2O$ (+ $4H_2O$), lange, intensiv gelbe Nadeln, F. 38 bis 39°, reagiert neutral, ll. in W. und A., wl. in Ä., Bzl., kuppelt in schwach alk. Lsg. mit β-Naphtol, entwickelt, mit W. gekocht, nur schwierig N, wird über H_2SO_4 langsam wasserfrei und zers. sich dann schnell, wasserfrei explodiert es bei 75° heftig; erhalten durch Zugabe von feuchtem Ag_2O zu in sehr wenig W. gel. Diazophenolchlorid bei 0° u. schnelles Filtrieren in ein unter 0° gekühltes Gefäfs. $C_6H_4N_2O + CdJ_2$, Nd. ll. in A., swl. in Ä., verpufft bei 168°. Kaliumquecksilberjodid giebt ähnliche Fällung. — *o-Diazophenol* wurde nicht fest erhalten, zeigt gleiche Eigenschaften wie die p-Verb. — *Dibrom-p-Diazophenol*, $C_6H_2Br_2N_2O$ (Boehmer **82.** 172; Mertz, Dissertation, Marburg 1895), verpufft völlig rein nicht bei 137°, sondern 152°, entwickelt mit Alkalien N, kuppelt mit freiem u. mit alk. β-Naphtol, swl. in fast allen Solvenzien, ll. in konz. HCl; Chlorhydrat farblos, wird durch Feuchtigkeit leicht partiell in das gelbe Dibromdiazophenol rückverwandelt. *Dibrom-o-diazophenol* (Boehmer loc. cit.) verpufft bei 127°, in allen Solvenzien etwas leichter l. als die p-Verb., färbt sich mit Alkalien ohne N-Entw. purpurn. — *Dinitro-o-diazophenol*, $(NO_2)_2.C_6H_2N_2O$ (Diazopikramins.) kuppelt direkt, mit allen alk. reagierenden Substanzen unter N-Entw. zers., l. in Eg., swl. in Bzl., W. — *Dibromphenol-p-diazosulfosäure*, $HO.C_6H_2Br_2.\overset{N}{\vdots}_{N.SO_3H} + 2H_2O$, gelbe, mkr. Nadeln, wl. in W., A., kuppelt nicht, beim Umkrystallisieren leicht zers.; erhalten durch Fällen des K-Salzes mit HCl. — *Anti-p-diazophenolcyanid*, $HO.C_6H_4.\overset{N}{\vdots}_{N.CN}$, gelbe Nadeln, verpufft bei 117—118°, bildet keinen Azofarbstoff; erhalten durch Zusatz von KCN zu p-Diazophenolchlorid, Auflösen der ausfallenden purpurfarbigen Nadeln (Doppelverb. des K-Salzes mit KCN?) u. Fällen der Lsg. unter Kühlung mit HCl. Durch Kochen mit konz. alkoh. KOH wird die Verb. verseift zu *antidiazophenolcarbonsaurem* K, $KO.C_6H_4N:N.CO_2K$, braune, nicht kuppelnde Krystalle, spaltet leicht CO_2 ab. — *o- und p-Trimethylamidophenol* (Griess **80.** 206), reagieren beide im Gegensatz zu den Diazophenolen schwach, aber deutlich alk., unl. in Ä., Bzl. — *Trimethyl-m-amidophenol*, $HO^1.C_6H_4.N(CH_3)_3OH^3 + \frac{1}{2}H_2O$, weifse, sehr hygroskopische Nadeln von sehr bitterem Geschmack, F. 110—111°, erhalten aus Dimethylamidophenol durch Überführen in das gut krystallisierende Jodmethylat, F. 182°, Digerieren dieser Verb. mit AgO und Eindunsten zur Trockne. — *Diazoanthranilsäure*, $C_6H_4<\overset{N:N}{\underset{CO_2}{\vdots}}$, (Diazoniumanthranils.), Anthranils., in 10 Teilen A. gel., wird mit 1 Mol. konz. HCl und $1\frac{1}{2}$ Mol. Amylnitrit versetzt, u. nach Zugabe von A. durch Einleiten von HCl quantitativ das *Semichlorid*, $CO_2H.C_6H_4.N_2Cl + C_6H_4CO_2N_2$, gefällt; weifse, dicke Nadeln, beim Erwärmen heftig verpuffend, in Lsg. wie fest leicht zers.; in wss.-alkoh. Lsg. durch Ä. gefällt, verliert es langsam HCl; in äufserst konz. wss. Lsg. mit AgO behandelt, giebt es beim Fällen der Fl. mit A. Diazoanthranils., weifse, glänzende Nadeln, zeigt betaïnartige Eigenschaften, ll. in W., unl. in Ä., reagiert neutral, explodiert, trocken gerieben, sehr heftig, in Lsg. langsam zu Salicyls. zers., N wird beim Erwärmen leicht und völlig abgespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 1522—36. 8/6. [28/5.] Chem. Lab. Univ. Würzburg.) Schmitz-Dumont.

Manfredo Lamberti-Zanardi, *Einwirkung von Chlor auf Benzoylnitrocarbazol.* Benzoylnitrocarbazol wird durch Chlor in sd. Chlf.-Lsg. in Ggw. von Jod in Benzoyl-

nitrochlorcarbazol, $C_{18}H_{11}ClN_2O_2$, F. 257—258°, verwandelt, letzteres wird durch alkoh. KOH zu *Nitrochlorcarbazol*, F. 285—286°, verseift u. diese Verb. durch Essigsäureanhydrid in Acetylnitrochlorcarbazol, F. 205—206°, übergeführt. Vf. glaubt, dafs diese Prodd. analog den bromhaltigen Derivaten von Mazzara und Leonardi zusammengesetzt sind. (Gaz. chim. ital. **26**. I. 289—93. 16/5. [24/12. 95.] Parma. Chem. Univ.-Institut.) Fromm.

O. Bromberg, *Zur Kenntnis der Phtalazinderivate. 1-Benzylphtalazon*, $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(C_7H_7)\\CO\end{smallmatrix}{>}N_2H$, lange, strahlige Krystalle (**93**. I. 832), erhalten durch Erwärmen von Benzalphtalid in wenig A. gel., mit geringem Überschufs von Hydrazin im Rohr auf 100°. Durch Methylierung wird aus dieser Verb. erhalten *1,3-Benzylmethylphtalazon*, $C_{16}H_{14}N_2O$, glänzende Krystalle, F. 148°, unl. in W. und HCl. Analog wird *1,3-Benzyläthylphtalazon*, $C_{17}H_{16}N_2O$, dargestellt, weifse, an der Luft gelblich werdende Krystalle, F. 106°, unl. in HCl. — *1-Benzylphtalamidin* (Form. I.), $C_{15}H_{13}NO$, Krystallnadeln, F. 137°, ll. in A., Bzl., Eg., mit $POCl_3$ erwärmt, giebt es eine karminrote Lsg., die Lsg. in konz. HCl wird durch W. gefällt, erhalten aus 1-Benzylphtalazon durch Reduktion mit HCl und Zn in Eg. gel. (identisch mit der durch Reduktion von Benzalphtalamidin mittels HJ entstehenden Verb.). — *1,4-Benzyläthoxyphtalazon* (II.), $C_{17}H_{16}N_2O$, in fast allen Lösungsmitteln ll. Krystalle, F. 84—86°, swl. in h. W., HCl, unl. in Lg., erhalten durch Kochen von Na-Äthylat mit Benzylchlorphtalazin in alkoh. Lsg. — Analog entsteht *1,4-Benzylphenoxyphtalazin*, $C_{21}H_{16}N_2O$, würfelähnliche Krystalle, F. 155°, in konz. HCl gel., giebt es mit $PtCl_4$ einen Nd.

I.	II.	III.
$C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH(C_7H_7)\\CO\end{smallmatrix}{>}NH$	$C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(C_7H_7)\\C(OC_2H_5)\end{smallmatrix}{>}N_2$	$C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C:CH.C_2H_5\\CO\end{smallmatrix}{>}O$

Verss., aus Benzylchlorphtalazin durch Reduktion zu 1-Benzylisoindol, bezw. zu 1-Benzyldihydroisoindol zu gelangen, verliefen resultatlos.

Propylidenphtalid (III.), $C_{11}H_{10}O_2$, dickflüssiges, hellgelbes Öl, K_{17}. 169—170°, erstarrt in Kältenmischung zu feinen, weifsen, bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder verflüssigenden Nadeln; erhalten durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Buttersäureanhydrid u. buttersaurem Na im Ölbad auf 175°, Durchschütteln des festen Reaktionsprod. mit w. W., neutralisieren der erkalteten M. mit NH_3, Übertreiben des Öles mit Dampf und Ausäthern der Destillate. — *Butyrophenon-o-carbonsäure*, $C_6H_4(COCH_2.CH_2.CH_3)$, farblose, harte, zu Büscheln vereinigte Krystalle, F. 89°, erhalten durch Lösen des Propylidenphtalids in KOH-Lsg., Versetzen mit HCl u. Umkrystallisieren des abgeschiedenen Öles aus Essigester-Lsg. — *1-Propylphtalazon*, $C_{11}H_{12}ON_2$, farblose, lange Nadeln, F. 156°, unl. in W., l. in HCl, A.; erhalten durch Vermischen einer h. Lsg. von Propylidenphtalid in NaOH-Lauge mit h. Lsg. von Hydrazinsulfat in NaOH-Lauge. — *1-Propylphtalimidin*, $C_{11}H_{13}ON$, weifse Nadeln, F. 135—136°, erhalten durch Reduktion der vorgehenden Verb. mit Zn und HCl. — *1,4-Propylchlorphtalazin*, $C_{11}H_{11}N_2Cl$, lange, farblose Nadeln, F. 67°, ll. in w. verd. HCl; diese Lsg. giebt mit $AuCl_3$,$PtCl_4$, K-Ferrocyanid, K-Bichromat krystalliner Nd.; erhalten durch Einw. von $POCl_3$ auf Propylphtalazon. — *1-Propyldihydroisoindolchlorhydrat*, $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH(C_3H_7)\\CH_2\end{smallmatrix}{>}NH.HCl$, krystalline M., F. 203°, ll. in W., A., Chlf., unl. in PAe., giebt mit $PtCl_4$, $AuCl_3$, Pikrins., K-Ferrocyanid Ndd., dagegen nicht mit K-Bichromat; erhalten aus Propylchlorphtalazin durch Reduktion mit Zn und HCl. Die aus dem Chlorhydrat als Öl abgeschiedene Base zers. sich sehr schnell.

i-Butylidenphtalid, $C_{12}H_{12}O_2$, schwach gelbe, grofse, glänzende Krystalle, F. 97°, l. in h. Alkalien und allen Solvenzien, mit Ausnahme von Lg.; erhalten aus Phtalsäureanhydrid und Isovaleriansäureanhydrid analog dem Propylidenphtalid. — *i-Valerophenon-o-carbonsäure*, $C_6H_4(CO.C_4H_9)CO_2H$, Nadeln, F. 88°, erhalten aus i-Butylidenphtalid. — *1-i-Butylphtalazid*, $C_{12}H_{14}N_2O$, weifse Krystalle, F. 113°, erhalten analog den anderen Phtalazonen. — *1,4-i-Butylchlorphtalazin*, $C_{12}H_{13}ClN_2$, klarer, nicht krystallisierender Sirup; Pikrat, F. 122°, Chloroplatinat, F. 216°, erhalten aus dem Azon mit $POCl_3$. — *i-Butyldihydroisoindol*, $C_{12}H_{17}N_2$, farbloses Öl, an der Luft schnell, in wss. Lsg. langsam zers., giebt öliges Pikrat u. Chloraurat, Chloroplatinat, Krystalle, bei 170° ohne scharfen F. zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1434—42. 8/6. [13/5.] I. Univ.-Lab. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

Karl Goldschmidt, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin in saurer Lösung.* TOLLENS erhielt aus Formaldehyd u. freiem Phenylhydrazin eine Verb. $(C_6H_8N_2)_2(CH_2)_3$, F. 184°. — Vf. erhält aus einer Lsg. von Phenylhydrazin u. Methylal in HCl nach drei Tagen eine isomere Verb., F. 112°, Krystalle aus Lg., welcher nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $CH_2(N.C_6H_5.N:CH_2)_2$ zukommt. — Durch Zusatz von Formaldehyd zu der warmen HCl-Lsg. des Phenylhydrazins entsteht eine sauerstoffhaltige Verb., F. 128°, ll. in Ä. und sd. Lg., welche ein Chlorhydrat bildet u. wohl der Formel $CH_2\langle{}^{N(C_6H_5).N.CH_2}_{N(C_6H_5).N.CH_2}\rangle CO$ entspricht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1361—62. 8/6. [6/5.].) FROMM.

H. Causse, *Über die Phenylhydrazinaldehydate.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Aldehyde entstehen aufser den Phenylhydrazonen noch andere Verbb. Das zur Darst. derselben benutzte Reagens wird durch Zusatz von 50 g Phenylhydrazin zu einer Lsg. von 100 g Weins. in 500 ccm A. und Waschen der getrockneten Krystalle mit trockenem Ä. dargestellt u. unter Ä. aufbewahrt. — *Diphenylhydrazinaldehydat*, $CH_3.CHO.2(NH_2.NHC_6H_5)$, entsteht bei Zusatz einer Lsg. von 50 g der obigen Krystalle in 250 g W. zu einer Lsg. von 10 g Aldehyd in 90 g W. Nach 48-stündigem Stehen scheiden sich glänzende Krystalle aus, welche in A. und Ä. bei 40° C. gel. und daraus umkrystallisiert werden, F. 77,5°, an der Luft zers., l. in A., Ä., Chlf., unl. in k. W., l. in sd. W., geben beim Destillieren mit verd. H_2SO_4 Aldehyd, mit Barytwasser Phenylhydrazin. — *Diphenylhydrazinbenzylat*, $C_6H_5CHO.2(NH_2NHC_6H_5)$, in analoger Weise aus Benzaldehyd dargestellt, weifse Nadeln (aus sd. A.), F. 154°, unl. in k. W., l. in sd. W., A. und Ä., giebt beim Spalten mit verd. H_2SO_4 Benzaldehyd, mit Barytwasser Phenylhydrazin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1274—77. [1/6*.]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 842—46. 5/7.) HESSE.

Karl Goldschmidt, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf as-Methylphenylhydrazin in saurer Lösung.* Unsymmetrisches Methylphenylhydrazin u. CH_2O geben in HCl-Lsg. einen weifsen, allmählich dunkelgrün werdenden Nd.; die grüne Färbung tritt beim Erwärmen sofort auf. Andere Aldehyde zeigen diese Rk. nicht. — Löst man 2 Tle. unsym. Methylphenylhydrazin in überschüssiger verd. HCl u. giebt 3 Tle. Methylal hinzu, so scheidet sich nach 12 Stunden ein dunkelblaugrüner Farbstoff, $C_{17}H_{18}N_4Cl$ (?), welcher Seide, Wolle und tannierte Baumwolle grün färbt, ab; beim Auskochen desselben mit Ä. geht ein gelblichweifser Körper, $C_{17}H_{20}N_4$ [Konstitution vielleicht $CH_2(C_6H_4N.CH_3.NCH_2)_2$], in Lsg., F. 217°. Der Farbstoff und dessen Base scheinen nicht sehr beständig zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1473. 8/6. [28/5.].) V. SODEN.

H. Hirtz, *Über die Einwirkung von Brom auf aromatische Jodverbindungen.* Brom wirkt auf aromatische Jodverbb. substituierend ein. Ist eine dem Bromein-

tritt günstige Stelle offen, so bildet sich glatt ein einheitliches Jodbromprod., z. B. bei Jodbzl., α-Jodnaphtalin. Sind mehrere Stellen frei, so bilden sich unter stürmischer Rk. Gemenge von Isomeren. Ist kein begünstigter Ort frei, so tritt Br nur unvollständig ein (p-Jodtoluol) oder es verdrängt Jod (p- und m-Jodbenzoësäure). — Auch Chlor kann neben Br u. J eintreten. m-Jodbromanisol liefert Chlorbromjodanisol.

Einwirkungen von Brom auf Jodbenzol und seine Homologen. Aus Jodbenzol entsteht p-Jodbrombenzol, F. 92°, aus p-Jodtoluol ein Öl, K. 250 bis 265°, welches beim Nitrieren Bromjodnitrotoluol, F. 92°, liefert. m-Jodtoluol reagiert sehr heftig, es entsteht ein Öl, K. 255—265°, welches durch Nitrieren in Bromjoddinitrotoluol, F. 139—141°, verwandelt wird. — Aus o-Jodtoluol wird das ölige o-Jod-p-bromtoluol, K. 262—266°, gewonnen. — Einwirkung von Brom auf die Jodbenzoësäuren. p- und m-Jodbenzoësäure lassen sich nicht bromieren. o-Jodbenzoës. liefert 2-Jod-5-brombenzoës., weiſse Nadeln, F. 157,5—158°.

Einwirkung von Brom auf Jodnaphtaline. α-Jodnaphtalin reagiert explosionsartig mit Br, mit Br-Dämpfen wird 1-Brom-4-jodnaphtalin, F. 85,5°, erhalten. Das aus β-Jodnaphtalin mit Br nach Jacobsen erhaltene Rohprodukt hat K. 308—310°, mit Bromdämpfen entsteht ein Jodbromnaphtalin, F. 55°, u. 1-Brom-2-jodnaphtalin, F. 93°. — Einwirkung von Brom auf die Jodanisole. o- und p-Jodanisole wurden auf gleiche Weise wie von Reverdin (**96**. I. 1101) dargestellt. m-Jodanisol, durch Methylierung von m-Jodphenol erhalten, ist ein farbloses Öl, K. 244—45°. Beim Bromieren von o- und p-Jodanisol entsteht unter Abscheidung von Jod 2-4-Dibromanisol, welches beim Nitrieren ein Mononitroprod., F. 116—117°, liefert. Bei Einw. von berechneter Menge Br in Chlf. gel., bildet sich aus p-Jodanisol das 2-Brom-4-jodanisol, F. 89°, aus o-Jodanisol das 2-Jod-4-bromanisol, F. 68°. — m-Jodanisol giebt das ölige Jodbromanisol, K. (Vakuum) 163—164°. — Chlorbromjodanisol wurde beim Vers., das Jodidchlorid des Jodbromanisols zu bilden, gewonnen, weiſse Krystalle, F. 111—112°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1404—11. 8/6. [11/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Hesse.

R. Nietzki, *Die Konstitution der Safranine.* Vf. fand, daſs Metaamidodiphenylamin mit p-Amidodiphenylamin gemeinsam oxydiert Mauveïn gab, welches identisch ist mit dem durch gemeinsame Oxydation von Diphenylmetaphenylendiamin und Paraphenylendiamin erhaltenen. Die identischen Endprod. dieser beiden Prozesse beweisen die symmetrische Formel der Safranine. Auf Grund des auffallend starken Basencharakters der Safranine gegenüber den Eurhodinen entscheidet sich Vf. für die Azoniumformel der ersteren. Für diese spricht auch das Verhalten des Diacetylaposafranins; diese rotviolette Base bildet gelbe, durch verd. Alkalicarbonatlsg. nicht zers. Salze, was nach der von O. Fischer und Hepp aufgestellten Formel unverständlich ist. Entgegen den Angaben von Fischer u. Hepp konstatierte Vf. eine Einw. von N_2O_3 auf Aposafranin. Die wss. Lsg. desselben mit S. bis zum Farbenumschlag nach Grün versetzt, nimmt auf Zugabe von $NaNO_2$ bleibend gelbe Färbung ein; diese Fl. giebt zwar mit alk. Naphtollsg. keinen Azofarbstoff, jedoch mit Sandmeyer'scher Cu-Lsg. stürmische N-Entwicklung.

Würden bei den wasserfreien Basen infolge Umlagerung aus der Azoniumkonstitution sie des Chinonimids vorhanden sein, so würde sich diese Umlagerung wohl durch starken Farbenumschlag anzeigen, während die Safraninfarbstoffe gerade durch Alkalibeständigkeit sich vor Eurhodinen u. den wahren Indulinen auszeichnen. Vf. vermutet deshalb bei den Safraninen eine innere Anhydrisation zwischen Ammoniumhydroxyd- und Amido-, bezw. Hydroxylgruppe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1442 bis 1446. 8/6. [15/5.] Lab. des Vf's. Basel.) Schmitz-Dumont.

P. Cazeneuve und **Moreau**, *Über einige symmetrische, aromatische Harnstoffe* (vergl. P. Cazeneuve, **96**. I. 1272). Beim zweistündigen Erhitzen von Guaja-

kolcarbonat mit 3 Teilen Anilin entsteht in einer Ausbeute von 40°/₀ sehr schnell *Diphenylharnstoff*, F. 234—235°, wl. in k. A. u. Ä., unl. in Chlf. u. Bzl. — *Diparatolylharnstoff* bildet sich in analoger Weise, weiſse Krystalle, F. 244—245°, bei welcher Temperatur der Körper ohne Zers. sich verflüchtigt, unl. in W., Ä., Bzl., Chlf., l. in sd. A., l. in konz. H_2SO_4, aus welcher Lsg. der Harnstoff durch W. unverändert ausgefällt wird. Beim Erhitzen auf 115° entwickelt die schwefelsaure Lsg. CO_2, und es entstehen p-Amido-m-kresolsulfons. und p-Amido-o-kresolsulfons. — *Di-o-tolylharnstoff,* weiſse Krystalle, F. 219—220°, unl. in W., wl. in k. A., zl. in h. A., unl. in Bzl., wl. in Chlf., sll. in w. Chl. Konz. H_2SO_4 l. den Di-o-tolylharnstoff leicht auf, beim Erhitzen auf 115° entsteht CO_2 und Sulfonss., welche noch nicht untersucht sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1130—31. [18/5*.].) HESSE.

Oskar Unger u. **K. A. Hofmann,** *Zur Kenntnis des Thiodiphenylamins* (vergl. **95**. I. 336). Löst man Thiodiphenylamin in Ä., welcher viel Salzs. enthält, so erhält man einen Nd. des Chlorhydrats. Löst man dagegen das Thiophenylamin in Ä. mit 3—4°/₀ HCl, so erhält man keinen Nd.; aus dieser Lsg. fällt aber durch salpetrige S. ein brauner Nd., welcher zu einem violettschwarzen Pulver zusammenbackt und gechlorte Prodd. enthält. Behandelt man Thiodiphenylamin in Ä. mit salpetriger S., so bildet sich ein Nd., welcher durch alkoh. HCl in dieselben Chlorderivate übergeht. — *Tetrachlorthiodiphenylamin*, F. 235°, unl. in sd. A., krystallisiert aus Bzl. u. verliert beim Erwärmen mit konz. HNO_3 Chlor unter Bildung eines Nitrokörpers. Bei Behandlung mit durch Eg. verd. HNO_3 entsteht ein Sulfoxyd, $C_{12}H_5NSCl_4O$. Da die Verb. nicht ohne Verlust von Chlor nitrierbar ist, nehmen Vff. an, daſs das Chlor beide o- u. p-Stellungen besetzt hält. Die alkoh. Auszüge von der Darst. des Tetrachlorkörpers enthalten ein isomorphes Gemenge des letzteren und des *Dichlorthiodiphenylamins*, F. 225—227°, Blättchen aus A., welches aus dem Gemenge durch lange fortgesetztes Krystallisieren aus Bzl. und A. isoliert wird. Beim Nitrieren der Dichlorverb. entstehen gelbe Nadeln eines Dinitrodichlordiphenylaminsulfoxyds, welches zu Leukoisothioniu reduziert werden kann. Hieraus schlieſsen Vff., daſs in dem Dichlorprod. eine p-Stellung durch Chlor besetzt ist, u. daſs das zweite Chloratom sich vermutlich in o-Stellung zur Imidogruppe befindet. — Werden drei Teile Thiodiphenylamin in alkoh. HCl mit einem Teil Natriumnitrit bei 0° behandelt und dann mit Kupferpulver versetzt, so erhält man neben dem Dichlorprod. auch *Monochlorthiodiphenylamin* (nicht rein dargestellt). Die Nd., aus welchen die gechlorten Prodd. erhalten werden, gehen in die letzteren erst durch Behandlung mit Lösungsmitteln über. Die Konstitution der primären Produkte ist noch nicht mit Bestimmtheit ermittelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1362—68. 8/6. [7/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

Francis R. Japp u. **G. Druce Lander,** *Synthese von Pentacarbonringen. Teil I. Anhydracetonbenzil und seine Homologen.* Das von JAPP und MILLER (1885) zuerst durch Kondensation von Benzil mit Aceton dargestellte und von JAPP und BURTON (**87**. 386) näher untersuchte *Anhydracetonbenzil* ist nach den Unterss. der Vff. ein *Diphenylhydroxycyklopentenon* der Formel $\begin{matrix} C_6H_5.C{=\!=\!=}CH \\ C_6H_5.C(OH).CH_2 \end{matrix}\!>\!CO$. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit giebt es in fast theoretischer Ausbeute JAPP u. DAVIDSON's *Desylenessigsäure*, $\begin{matrix} H.C.COOH \\ \| \\ C_6H_5.C.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. Dem bei Erhitzung von Anhydracetonbenzil mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lsg. entstehenden Prod. haben JAPP und MILLER die Konstitution einer β-Benzoylhydrozimmtsäure (Desylessigsäure) zugeschrieben. Indessen ist das Produkt ganz verschieden von der inzwischen von V. MEYER und OELKERS dargestellten Desylessigsäure. JAPP und MILLER's Säure ist nicht das

primäre Oxydationsprodukt; vielmehr entsteht bei Ausführung der Oxydation in der Kälte unter gleichzeitiger Oxydation u. Hydratation die *Diphenyldihydroxyglutarsäure*, $\begin{array}{l} C_6H_5.C(OH).CH_2.COOH \\ C_6H_5.C(OH).COOH \end{array}$, F. 120°, welche sich bei längerer Erhitzung auf 100° zers. und unter Abspaltung von W. und Kohlendioxyd JAPP und MILLER's Säure giebt, deren F. 159—160° ist (nicht 152°), u. welcher die Formel einer *Isocinnamenylmandelsäure* zukommt $\begin{array}{l} C_6H_5.C:CH_2 \\ C_6H_5.C(OH).COOH \end{array}$. Auch beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure spaltet Diphenyldihydroxyglutarsäure Kohlendioxyd und W. ab, aber das Kohlendioxyd wird in diesem Falle von einer anderen Gruppe geliefert, und es entsteht die bei 162° schm. Desylessigsäure, $\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2.CO_2H \\ C_6H_5.CO \end{array}$, welche, abgesehen von dem F., weder physikalisch, noch chemisch irgend welche Ähnlichkeit mit der isomeren Isocinnamenylmandelsäure zeigt.

Durch teilweise Reduktion wird Isocinnamenylmandels., beim kurzen Kochen mit Jodwasserstoffs. in *Isophenäthylmandelsäure*, $\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_3 \\ C_6H_5.C(OH).COOH \end{array}$, F. 134—135°, verwandelt. Das bei teilweiser Reduktion von Anhydracetonbenzil mit Jodwasserstoffsäure von JAPP und BURTON erhaltene Prod. $C_{17}H_{14}O$, F. 110°, welches, da es ein Hydrazon liefert, die Carbonylgruppe des Anhydracetonbenzils enthält, hat die Formel eines *Diphenylcyklopentenons*, $\begin{array}{l} C_6H_5.C.CH_2 \\ C_6H_5.C.CH_2 \end{array}>CO$. Daſs die Änderung in der Stellung der Doppelbindung während der Reduktion stattfindet, wird dadurch erwiesen, daſs die Verb. bei der Oxydation durch Natriumhypobromit Diphenylmaleïnsäure liefert, welche bei der Abscheidung aus ihren Salzen in das sehr charakteristische, bei 156° schm. Anhydrid, $\begin{array}{l} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{array}>O$, übergeht. Der von JAPP u. BURTON durch vollkommene Reduktion von Anhydracetonbenzil mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{18}$, F. 47°, ist ein *Diphenylcyklopentan*, $\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2 \\ C_6H_5.CH.CH_2 \end{array}>CH_2$. Die verschiedenen von JAPP und BURTON durch Kondensation von Benzil mit Homologen des Acetons erhaltenen Verbb. der allgemeinen Formeln $CH_2R'.CO.CH_3$ und $CH_2R'.CO.CH_2R'$ müssen als Homologe des Anhydracetonbenzils aufgefaſst werden. (London Chem. Soc. [7/5.*]; Chem. News **73**. 253—54. 29/5.)

BODLÄNDER.

Francis R. Japp und **G. Druce Lander**, *Synthese von Pentacarbonringen. Teil II. Kondensation von Benzil mit Acetondicarbonsäure.* Bei mäſsiger Erwärmung von Benzil und Acetondicarbonsäure mit alkoh. Kalilauge findet eine Kondensation nach der Gleichung statt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO \\ \quad | \\ C_6H_5.CO \end{array} + CO\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.C{=\!=}C{-}CO_2H \\ \quad | \qquad\quad >CO \\ C_6H_5.C(OH).CH_2 \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

Es entsteht die bei 167—168° schm. *Anhydracetonbenzilcarbonsäure*, welche der von JAPP und KLINGEMANN (**91** I. 412) dargestellten Isophenanthroxylenacetessigsäure entspricht. Beim kurzen Kochen mit rauchender Jodwasserstoffs. wird Anhydracetonbenzilcarbonsäure reduziert u. geht unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd in *Diphenylcyklopentenon*, F. 110°, über, welches mit dem aus Anhydracetonbenzil dargestellten Prod. (vorst. Ref.) identisch ist. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit giebt Anhydracetonbenzilcarbonsäure unter Ortsänderung der Doppelbindung ein Gemisch nahezu gleicher Mengen *Diphenylmaleïnsäure* und *Diphenylfumarsäure*.

Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lsg. spaltet Anhydracetonbenzilcarbonsäure zwei Atome Wasserstoff ab und giebt eine Säure der Formel $C_{18}H_{12}O_4$, welche bei 201° unter Zers. schmilzt. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Anhydracetonbenzilcarbons. ist eine komplizierte. Zuerst entsteht eine gelbe Verb., anscheinend das Hydrazon; dasselbe verändert sich leicht, namentlich beim Umkrystallisieren, und geht in dunkelrote Nadeln einer über 200° unscharf schm. Verb. über, welche durch Abspaltung von einem Mol. W. aus zwei Mol. des Hydrazons entstanden ist:

$$2C_{24}H_{20}N_2O_3 - H_2O = C_{48}H_{38}N_4O_5.$$

(London Chem. Soc. [7/5.*]; Chem. News **73**. 254. 29/5.) BODLÄNDER.

Francis R. Japp und **G. Druce Lander**, *Reduktion von Desylenessigsäure und die Konstitution von Zinin's Pyroamarsäure.* Durch Behandlung mit Zinkstaub u. Essigs. wird Desylenessigs. in V. MEYER und OELKERS' *Desylessigsäure* verwandelt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C:CH.CO_2H \\ \quad\;| \\ C_6H_5.CO \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2.CO_2H \\ \quad\;| \\ C_6H_5.CO \end{array}$$

Dasselbe Prod. erhält man bei beschränkter Einw. von Natriumamalgam auf eine wss. Lsg. des Natriumsalzes der Desylenessigsäure. Bei Anwendung eines Überschusses von Natriumamalgam geht die Reduktion weiter, und es entsteht *β-γ-Diphenyl-γ-hydroxybuttersäure*, $\begin{array}{l}C_6H_5.CH.CH_2.CO_2H \\ C_6H_5.CH.OH\end{array}$, welche bei der Abscheidung aus ihren Salzen leicht in das bei 112° schm. Lakton, $\begin{array}{l}C_6H_5.CH.CH_2.CO \\ C_6H_5.CH\text{———}O\end{array}$, übergeht. — Kocht man Desylenessigs. 4 Stdn. mit Jodwasserstoffs. und amorphem Phosphor, so entsteht *β-γ-Diphenylbuttersäure*, $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$, F. 96—97°. Die S. ist identisch mit der von ZININ (**77**. 788) durch Schm. von Amarsäure mit Ätzkali dargestellten *Pyroamarsäure*, welche ZININ für eine Äthylbenzylbenzoësäure u. KLINGEMANN für eine Diphenylbutters. hielt. — Desylenessigs. wird beim Kochen mit wss. Kalilauge hydrolysiert, wobei Desoxybenzoin entsteht; Desylenmalons. wird unter gleichen Umständen nicht verändert. (London Chem. Soc. [7/5.*]; Chem. News **73**. 254. 29/5.) BODLÄNDER.

Francis E. Francis, *Über o-Dinitrobenzylbenzidin und einige Derivate. o-Dinitrodibenzylbenzidin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$, ziegelrotes Pulver, F. 226—227° unter Zers., unl. in den gewöhnlichen Mitteln, l. in konz. H_2SO_4, die Lsg. giebt ein saures Sulfat in weifsen, mkr. Krystallen, wird durch längere Einw. von W. dissociiert, F. 215° unter Zers. Die Base wird leicht erhalten durch Erhitzen von gleichen Molekülen Benzidin und o-Nitrobenzylchlorid in alkoh. Lsg. Durch Reduktion mit Sn und HCl bei 90—100°, ebenso mit Zn u. HCl oder $SnCl_2$ verläuft der Prozefs nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4NO_2 \\ | \\ C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4NO_2 \end{array} + 8H_2 = 4H_2O + \begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{array} + 2C_6H_4\langle\begin{array}{l}CH_3 \\ NH_2\end{array}.$$

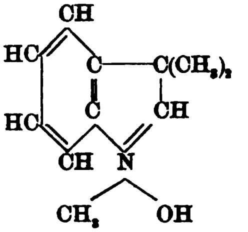
Reduktion mit Zn und Eg. bei 20° liefert dagegen in kleinen Mengen die entsprechende *Amidoverbindung*, F. 185°, swl. in A., Bzl., l. in Chlf., SS., die Salze werden durch W. nicht dissociiert; das Chlorhydrat wird durch konz. HCl aus der Lsg. gefällt. — *o-Dinitrodibenzyldinitrosobenzidin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_4.C_6H_4.N(NO).CH_2.C_6H_4NO_2$, rotes Pulver, mikrokrystallin, F. 204°, wl. in h. Eg., l. in Chlf.,

h. Nitrobenzol, aus letzterer Lsg. durch A. gelb gefärbt, zeigt Liebermann'sche Rk.; erhalten durch Behandeln der fein zerriebenen Dinitroverb. mit konz. HCl, Suspendieren des so als weifses Pulver erhaltenen Chlorids in eiskaltem W. u. Zugabe der berechneten Menge Nitrit. — *o-Dinitrodibenzyldiformylbenzidin*, $NO_2C_6H_4.CH_2.N(CHO)C_6H_4.C_6H_4.N(COH)CH_2.C_6H_4NO_2$. Grauer, krystalliner Körper, F. 205°, unl. in h. A., Bzl., Ä., CS_2, l. in h. Chlf., l. in konz. H_2SO_4, durch W. aus dieser Lsg. unverändert gefällt; erhalten durch Erhitzen von o-Dinitrodibenzylbenzidin mit 10 Tle. Ameisens. — *Diphenylbisdihydrochinazolin*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—}{NH.CH}>N.C_6H_4$, gelbweifse, krystalline Tafeln, F. >300°, unl. in den gewöhnlichen Mitteln, l. in Nitrobenzol, Eg., aus letzterer Lsg. werden durch Mineralss. die entsprechenden Salze gefällt; erhalten durch Reduktion der vorbeschriebenen Diformylverb. mit Zn-Staub u. Eg., wobei die Temperatur 20° nicht übersteigen darf. Chlorhydrat, $C_{28}H_{24}N_4.2HCl$, Tafeln, l. in h. W., h. A., unl. in konz. HCl. Chloroplatinat, krystalliner, gelber Nd., wl. in h. W., A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1450—53. 8/6. [18/5.] Chem. Univ.-Lab. Liverpool.)
Schmitz-Dumont.

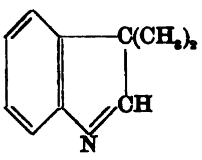
Karl Weisse, *Über die Einführung eines vierten Radikals an Stelle von Hydroxyl in das Triphenylcarbinol.* Das *Triphenylthiënylmethan* (vgl. **95**. II. 399) hat F. 237°. Monobromderivat krystallisiert in Nadeln, F. 191—192°. Nitrierungsversuche waren erfolglos. — Mit Methylthiophen geht die Rk. so gut wie mit Thiophen, das erhaltene Prod. hat F. 181—182°. Mit Äthylthiophen bilden sich in geringer Menge Krystalle, F. 111°. — Mit Monochlorthiophen wurde der kryst. Körper $(C_6H_5)_3.C.C_4H_2.SCl$, F. 204—205°, mit Monojodthiophen eine Verb. F. 184—185° erhalten. Es findet also der grofse Atomkomplex C_4H_2SJ neben den drei Phenylgruppen an einem C-Atom Platz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1402—4. 8/6. [11/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.)
Hesse.

K. Brunner, *Eine Indoliumbase und ihr Indolinon.* Vf. gewann bereits früher durch Erwärmen von Isobutylidenphenylhydrazin mit alkoh. $ZnCl_2$ eine Indoliumbase, $(C_{10}H_{11}N)_2$, u. vermutete die Existenz einer molekularen Form (**96**. I. 1001). Diese Vermutung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch Darst. einer monomolekularen tertiären Base, $C_{11}H_{15}NO$, durch Einw. von alkoh. $ZnCl_2$ auf Isobutylidenmethylphenylhydrazin, welche, obwohl kein Homologes der ersterwähnten Base, mit dieser vielfach übereinstimmendes Verhalten zeigt. Die Lsgg. beider Verbb. in SS. färben sich an der Luft schnell gelb bis rot; Laugen fällen dann aus den Lsgg. amorphe, gefärbte Ndd. Ihre Lsgg. in Ä. geben mit Pikrins. in Ä. swl. Pikrate; beide nehmen Br zu Dibromprodd. auf; mit HCl gekocht, gehen sie in Indole über.

I.



II.



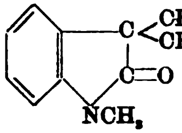
Durch Oxydation werden beide in den Chinolonen entsprechende Verbb., Indolinole, verwandelt, und diese zeigen, dafs die Base $C_{11}H_{15}NO$ zu der hypothetischen monomolekularen $C_{10}H_{11}N$ sich verhält wie Chinoliniumoxyhydrat zu Chinolin. Vf. giebt der Base $C_{11}H_{15}NO$ die Bezeichnung Pr-1n-Methyl-3,3-Dimethylindoliumoxyhydrat u.

die Konstitution I, wonach der Base $C_{10}H_{11}N$ die Bezeichnung Pr-3,3-Dimethylindol und die Konstitution II. zukäme.

Pr-1[P]*-Methyl-3,3-Dimethylindoliumoxyhydrat.* Die Ausgangsverb. zu diesem Körper, *Isobutylidenmethylphenylhydrazin*, wurde nach dem Verf. von E. FISCHER (86. 646) gewonnen als fast farblose Fl., K_{48}. 160—163°, hält sich in mit CO_2 gefüllten, gut verschlossenen Flaschen wochenlang unverändert. 30 g dieser Verb. wurden mit 90 g $ZnCl_2$ gel. in 75 ccm absolutem A. in einer mit CO_2 gefüllten Flasche 5 Tage bei Zimmertemperatur der Rk. überlassen. Es bildete sich eine rötliche, stellenweise von krystalliner Ausscheidung durchsetzte Gallerte. Dieselbe, in Eiswasser gestellt, wurde mit dem doppelten Volum über $CaCl_2$ getrocknetem Ä. versetzt, wiederholt geschüttelt und das hierdurch frei von Gallerte abgeschiedene gelbe Pulver nochmals mit Ä. geschüttelt, sofort mit etwa 250 g 10%ig. KOH-Lsg. übergossen, mit Ä. versetzt u. so lange geschüttelt, bis das abgeschiedene $Zn(OH)_2$ flockig und rein weifs geworden. Die Ä.-Lsg., mit K_2CO_3 getrocknet, bei gelinder Wärme konz., schied das Indoliumhydroxyd als wenig gelbgefärbte M. zu 60% des angewandten Hydrazons aus. Durch Umkrystallisieren aus h. PAe. gereinigt, wurde die Base in weifsen, aus mkr. Krystallen bestehenden Krusten erhalten, F. 95°, ll. in Ä., Bzl., A., swl. in W., riecht schwach thymolähnlich, reizt die Schleimhäute stark, verflüchtigt sich sehr langsam an der Luft, wird an der Luft gelb, ist unzers. leicht mit Wasserdampf übertreibbar, im H-Strom bei 100° erhitzt, wird sie zers., ll. in verd. SS., die Lsg. in S. wird durch Alkali milchig gefällt, diese Ausscheidung löst sich im Überschufs des Alkalis, ebenso gleich nach der Entstehung auf Zusatz von W., aus diesen Lsgg. krystallisiert die Base nach kurzer Zeit in glänzenden, rhombenförmigen Blättchen (ähnliches Verhalten zeigt Cocain). Die wss. Lsg. bläut Lackmus nicht. Lsg. in konz. HCl giebt mit $FeCl_3$ gelbe, in W. u. Weingeist ll. Fällung, bestehend aus öligen Tropfen, welche durch Reiben mit dem Glasstabe zu würfelförmigen, mkr. Krystallen erstarren. In konz. H_2SO_4 löst sich die Base farblos, die Lsg., mit einem Körnchen $H_2Cr_2O_7$ verrieben, wird schwach braun, wenn die Base rein, stark fuchsinrot, wenn die Base durch Liegen an der Luft verändert ist. Die Base wirkt stark reduzierend, entfärbt $KMnO_4$-Lsg. schon in der Kälte, alkoh. $AgNO_3$-Lsg. wird in der Kälte reduziert, ammoniakalische, mit A. versetzte Ag-Lsg. giebt in der Kälte Ag-Spiegel, wss. Ag-Lsg. wird, auch wenn sie ammoniakalisch, nur langsam reduziert, gegen alk. Cu-Lsg. ist die Base auch beim Kochen indifferent. Lsg. in Ä. giebt, mit Pikrins. gel., eine gelbe, aus Nadeln bestehende Fällung. Dies Pikrat, F. 133°, ist wl. in h. Bzl., ll. in h. A., wird aus beiden Lsgg. wahrscheinlich infolge von Oxydation mit niedrigerem F. rötlicher Farbe ausgeschieden. Das salzsaure Salz, gelbrote, säulenförmige Krystalle, F. 130—131° unter lebhafter Gasentwicklung, wurde nicht rein erhalten, ebensowenig andere Salze aus der wss. Lsg. der Base in der S. $C_{11}H_{14}N.HSO_4 + H_2O$ schied sich in farblosen Blättchen aus beim Vermischen der Base, gel. in Ä. mit gleichen Molekülen H_2SO_4, gel. in 20-fachem Volum absol. A.; das Sulfat verliert im Vakuum über H_2SO_4 das Krystallwasser vollständig, F. des lufttrockenen Salzes 115 bis 120°, des wasserfreien 129°, das lufttrockene schm. auch bei 100°, wenn lange Zeit auf diese Temperatur erwärmt; die wss. Lsg. reagiert sauer auf Lackmus, hat anfangs sauren, hinterher anhaltend brennenden Geschmack. Die Base wirkt auf den Organismus als Krampfgift, giebt mit Phosphormolybdäns., Jodquecksilberjodkalium in schwach saurer Lsg. noch bei starker Verd. Ndd., ebenso mit anderen Alkaloidreagenzien. Die salzsaure Lsg. giebt mit $HgCl_2$ ein swl. Doppelsalz, F. 125°, aus h. W. umkrystallisierbar; mit konz. Lsg. von Ferrocyankalium giebt die Base ein in langen, vierseitigen Blättchen krystallisierendes Ferrocyanid, $(C_{11}H_{14}NCl)_2PtCl_4$, rötlichgelbe, mkr., vierseitige, zugespitzte Prismen, bräunt sich bei 161°, F. 161° unter Zersetzung.

Die Base, mit konz. HCl gekocht, wird nahezu quantitativ in *Trimethylindol*,

K_{760}. 283—284° (DEGEN, Ann. Chim. Phys. **236**. 161) verwandelt; dasselbe erstarrt bei Winterkälte zu langen, schief abgeschnittenen Blättchen, F. 18°. Mit konz. HNO_3 behandelt, giebt die Base eine *Dinitroverbindung*, $C_{11}H_{11}NO(NO_2)_2$, gelbe Krystallkörner, F. 148°, fast unl. in Sodalsg., swl. in SS., ll. in Bzl., h. Eg. In schwefels. Lsgg. mit Br versetzt, wird die Base zu $C_{11}H_{11}NOBr_2$, farblose, dünne Nadeln oder wetzsteinförmige Krystalle, F. 122—124°, l. in h. W., h. Laugen, swl. in SS. Bei Reduktion der Base in einer H-Atmosphäre durch Zn und HCl lagern sich 2 Mol. zu der *indifferenten Verbindung* $(C_{11}H_{14}N)_2$ aneinander, farblose Krystallblättchen, F. 129°; dieselbe konnte durch Oxydation nicht in die Base zurückverwandelt werden. Oxydation der Base in alk. Lsg. durch Ferrocyankalium lieferte kein einheitliches Prod.; dagegen wurde bei Oxydation mit $AgNO_3$ in alkoh. Lsg. bei Ggw. von überschüssigem NH_3 eine Verb. erhalten, welche Vf. als *Pr-1ⁿ-Methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon* bezeichnet, $C_{11}H_{13}NO$, von der Konstitution:



farbloses, pfefferminzartig, hinterher acetamidartig riechendes Öl, K_{751}. 264—265°, erstarrt in Winterkälte zu säulenförmigen Krystallen, F. 25°, ein derartiger Krystall bei Zimmertemperatur in das Öl gebracht, läfst dieses zu Krystallen, F. 50°, erstarren, rhombenförmige Blättchen; für beide Formen ergab sich die einfache Molekulargröfse, ll. in organ. Solvenzien, swl. in W., unl. in Laugen; obgleich ein Laktamäther, ist die Verb. doch mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Indolinon löst sich in konz. SS., beim Verd. in öligen Tropfen wieder abgeschieden. $(C_{11}H_{13}NOHCl)_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, mkr., würfelförmige Krystalle, wird bei 100° braun, F. 157° unter Gasentwicklung, mit W. befeuchtet, zerfliefst es zu dunkelbraunen, öligen Tropfen. $(C_{11}H_{13}NO)_2HCl.AuCl_3$, hellgelbe Blättchen von der Form eines verschobenen Sechseckes, F. 148° unter Gasentwicklung. Das Indolinon giebt mit $HgCl_2$ ein Doppelsalz, lange Nadeln, F. 122—123°. Gegen Oxydationsmittel ist das Indolinon sehr beständig; als empfindliche, charakteristische Rk. zeigt die farbl. Lsg. in konz. HCl auf Zusatz eines Körnchens Braunstein oder $K_2Cr_2O_7$ intensives Kirschrot.

B-Dibrom-Pr-1ⁿ-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon, $C_{11}H_{11}Br_2NO$, farblose Nadeln, F. 126°, identisch mit der durch Einw. von Br auf die schwefelsaure Lsg. der Indolbase resultierenden Verb., entsteht durch Zusatz von Br-W. zu dem Indolinon. Bei Entstehung aus der Indoliumbase wird demnach durch Br bei Ggw. von W. das Indolinon gebildet. Das gleiche Br-Derivat resultiert, wenn das aus der eingangserwähnten Base $(C_{10}H_{11}N)_2$ durch Br-W. gebildete $C_{10}H_9Br_2NO$ mit Jodmethyl u. Na in Methylalkohol auf 100° erhitzt wird, wodurch die obenerwähnte Beziehung von $(C_{10}H_{11}N)_2$ zu $C_{11}H_{13}NO$ nachgewiesen ist. — *B-Nitro-Pr-1ⁿ-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon*, $C_{11}H_{12}NONO_2$, lange, schwachgelbe Nadeln, F. 201—202°, erhalten durch Erwärmen des Indolinons mit viel HNO_3 auf dem Wasserbad. Diese Verb. mit rauch. HNO_3 auf dem Wasserbad erwärmt, liefert das bei Nitrierung der Indoliumbase erhaltene Nitroprod. F. 146°. (Monatshefte f. Chemie **17**. 253—81. 30/5. [12/3.] Chem. Lab. d. Deutschen Univ. Prag.) SCHMITZ-DUMONT.

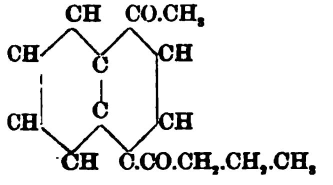
James Walker und **James Henderson**, *Elektrolyse von Kaliumalloäthylcamphorat*. Teil II. (Vgl. **95**. I. 960.) Neben den früher beschriebenen Verbb. haben die Vff. aus den Prodd. der Elektrolyse von Kaliumalloäthylcamphorat einen bei 120° sd. KW-stoff C_8H_{14} erhalten, welcher durch die Zers. einer S. $C_9H_{14}O_2$ beim Erhitzen entsteht. Dieser KW-stoff ist anscheinend mit dem aus Camphansäure bereiteten *Laurolen* identisch. Auch eine Ketons., $C_9H_{14}O_3$, F. 228°, wurde isoliert und unters. Die Vff. nehmen an, dafs Camphersäure den Komplex $—CH_2.CH(COOH).C(COOH)$ enthält. (J. Chem. Soc. London **69**. 748—59; Chem. News **73**. 254. 29/5.) BODL.

Angelo-Angeli und **Enrico Rimini**, *Einwirkung von salpetriger Säure auf einige Oxime der Campherreihe.* (vgl. **96.** I. 369.) Aus salpetriger S. und Campheroxim entsteht der Pernitrosocampher, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, welcher durch Brom in Brompernitrosocampher, $C_{10}H_{15}BrN_2O_2$, übergeführt wird. Die letztere Verb. wird durch Alkali in eine isomere umgewandelt. Alle diese Verbb. verlieren durch konz. H_2SO_4, Stickoxydul und geben ungesättigte Prodd., welche von den Ausgangsprodd. verschieden sind; aus Pernitrosocampher entsteht so Isocampher, die Bromverbb. verlieren aufser dem Stickoxydul durch konz. H_2SO_4 noch HBr und bilden Isocamphenon. — Auch das Oxim des Camphenons wird durch salpetrige S. in Pernitrosocamphenon verwandelt, und auch diese Verb. wird durch die Einw. von H_2SO_4 unter Gasentw. zers. Die entstehenden sehr zersetzlichen Prodd. sind noch nicht mit Sicherheit erkannt. — Fenchonoxim liefert gleichfalls ein schönes Pernitrosoderivat; diese Verb. zers. sich durch konz. H_2SO_4 unter Einw. von N_2O und liefert ein Ketoprod., welches merkwürdigerweise identisch ist mit dem Isocampher. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5.** I. 394—95. 17/5.) FROMM.

Ch. Gassmann, *Zur Bildung der Dinitronaphtaline II.* Die Bildung des 1.5- und 1.8-Dinitronaphtalins (**96.** I. 1277) ist wesentlich von der Temperatur in der zweiten Phase abhängig. Letzteres bildet sich hauptsächlich bei niederer, ersteres am besten bei höherer Temperatur der zweiten Phase. Die Ggw. von konz. SS. ist für die Bildung der 1,5-Verb. nachteilig, während für 1.8-Dinitronaphtalin die Konzentration der SS. wichtig ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 1521—22. 8/6. [16/5.] Mülhausen i. E.) HESSE.

L. Rousset, *Einwirkung von Säurechloriden auf Naphtoläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Durch Einw. von Säurechloriden auf Naphtalin wurden je zwei isomere Ketone erhalten (**96.** I. 495). Das Verf. wurde auf Naphtoläther ausgedehnt.

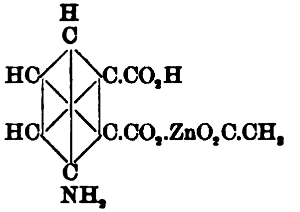
I. Einwirkung von Butyrylchlorid auf α-Methoxynaphtalin. Ein Gemisch gleicher Moleküle Butyrylchlorid u. α-Methoxynaphtalin wurde zu Aluminiumchlorid gegeben, welches mit CS_2 bedeckt war, das Reaktionsprod. mit W. zers. und die Schwefelkohlenstofflsg. nach dem Waschen mit Sodalsg. u. Wasser im Vakuum destilliert. Es entstand mit guter Ausbeute ein Gemisch von Propyl-α-methoxynaphtylenketonen, K_6. 205°, F. 49—50°. Nach den Beobachtungen von EHRHARDT und MAISCH (**90.** 995) würde diese Verbindung nebenstehende Formel haben. — In alkoh. Lsg. liefert dieses Keton ein kryst. Pikrat, rote Nadeln, F. 90°. Aus den Mutterlaugen wurde eine flüssige Verb., K_{24}. 222—226°, gewonnen, welche bei der Behandlung mit Pikrins. in alkoh. Lsg. ebenfalls ein kryst. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 103—104°, bildet, aus welchem beim Zers. mit verd. Sodalsg. eine in farblosen Rhomboëdern kryst. Verb. $C_{10}H_6<{OCH_3 \atop CO.C_3H_7}$, F. 33—34°, entsteht. Aus den Mutterlaugen des vorhergehenden Pikrats wurde durch Verseifen mit Sodalsg. und Ausschütteln mit Ä. eine angenehm riechende, ölige Verb., $C_{10}H_6<{OCH_3 \atop CO.C_3H_7}$, K_{18}. 212 bis 217°, erhalten, welche beim Behandeln mit Pikrins. nicht mehr ein kryst. Pikrat lieferte. Bei der vorstehenden Rk. werden also drei isomere Ketone gebildet.



II. Einwirkung von Acetylchlorid auf β-Methoxynaphtalin. Die Rk. wird wie vorher angestellt, aber das Gemisch mit w. W. erwärmt. Das erhaltene festwerdende Keton, $C_{10}H_6<{OCH_3 \atop CO.CH_3}$, hat F. 57°, K_6. 179—183°, ist von GATTERMANN, ERHARDT und MAISCH bereits beschrieben. Dasselbe giebt ein Pikrat, gelbe

Nadeln, F. 135—136°. Aus den Krystallisationslaugen wurde eine gelbe Fl., K_{12}. 187 bis 189°, isoliert, welche ein in gelben Nadeln, F. 135—136°, krystallisierendes Pikrat liefert, aus welchem das vorhergehende Keton, F. 57°, K_{22}. 205°, gewonnen werden konnte. Beim Zersetzen der ersten Mutterlaugen des Pikrats mit Sodalsg. wurde eine geringe Menge eines öligen Prod. erhalten. Es entsteht also in geringer Menge ein isomeres, flüssiges Keton. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 633—38. [20/5.] Lyon. Fakultät der Wiss. Lab. von BARBIER.) HESSE.

A. Edinger, *Zur Kenntnis des Jodisochinolins und der beiden isomeren Jod-o-phtalsäuren.* Aus dem im Benzolkern α-substituierten Nitroisochinolin, F. 110°, von CLAUS u. SEELEMANN (Dissertat. 1893, Freiburg) wurde über das Amidoderivat hin nach der SANDMEYER'schen Rk. das im Benzolkern α-substituierte Monojodisochinolin, F. 97°, dargestellt und der Oxydation mit $KMnO_4$ unterworfen. Zum Unterschied von dem im N-haltenden Kern jodierten Isochinolin wurde hierdurch aus dem im Benzolkern jodierten das J nicht abgespalten, sondern es resultierten zwei isomere Jod-o-phtalsäuren. Um dieselben mit synthetisch gewonnenen Verbb. zu identifizieren, stellte Vf. die α-Jod-o-phtalsäure her 1. durch Überführen der α-(vicinale)-Nitro-o-phtalsäure nach dem Verf. von BERNTHSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 166) in das Zn-Salz nebenstehender Formel und Verwandlung dieser Verb. mittels der SANDMEYER'schen Rk. in die α-Jod-o-phtalsäure, 2. aus dem neutralen flüssigen α-Amido-o-phtalsäureester durch Diazotieren. Das 2. Isomere, die unsymmetrische β-Jod-o-phtalsäure, gewann Vf. 1., aus dem neutralen β-Nitrophtalsäureester analog der α-Verb., 2., durch Oxydation des Gemisches der Jodnaphtalinsulfoss., welches durch Diazotieren des β-Naphtylamins in jodwasserstoffsaurer Lsg. und Sulfonieren des hierbei resultierenden β-Jodnaphtalins entsteht. Die bei Oxydation des Jodisochinolins erhaltenen SS. erwiesen sich durch ihre Eigenschaften identisch mit der synthetisch gewonnenen α-, bezw. β-Jod-o-phtalsäure. Im Laufe der Unters. wurden nachstehende neue Verbb. dargestellt:



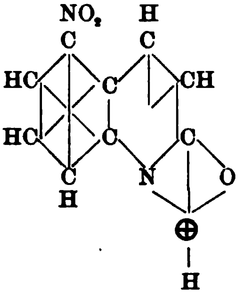
α-Jodisochinolin, C_9H_6JN, bei 100° sublimiert, weifse Nädelchen, F. 98°, ll. in A., Ä., Aceton, Bzl., Chlf., swl. in h. W., eine starke tertiäre Base. Jodmethylat, F. 306°, krystallwasserfrei. $(C_9H_6JNHCl)_2PtCl_4$ unl. in W., zers. bei 298°. Pikrat teilweise l. in W., krystallwasserfrei, F. 224°. Bichromat, $C_9H_6JN.H_2Cr_2O_7$, verliert, bis 140° erhitzt, 1% W., beginnt bei 150° allmählich zu verkohlen. — *α-Jod-o-phtalsäure*, $C_6H_3J(CO_2H)_2 + 3H_2O$, F. 106°, giebt das Anhydrid, F. 153°, u. das Imid, F. 238°, in alkoh. Lsg. mit HCl behandelt geht sie in den sauren, in Na_2CO_3 unter Aufbrausen l. Monoäthylester, $C_6H_3J(CO_2K)_2 + 3H_2O$, ll. in W., unl. in A., sehr beständig an der Luft. $C_6H_3J(CO_2)_2Ba$, ll. in W. (Unterschied vom Ba-Salz der β-S.). Ag-Salz bräunt sich bei 235°, bläht sich bei 260° explosionsartig auf wie Hg-Rhodanid. $C_6H_3J(CO_2)Cu + 2^1/_2H_2O$. — *β-Jod-o-phtalsäure*, $C_6H_3J(CO_2H)_2 + 1^1/_2H_2O$, F. 182°, giebt das Anhydrid, F. 123°, u. das Imid, F. 222—224°. $C_6H_3 \cdot J(CO_2)Cu + 3H_2O$, unl. in W. und A. — Ag-Salz quillt, über 250° erhitzt, explosionsartig auf. K-Salz sehr zerfliefslich. $C_6H_3J(CO_2)Ba$, swl. in W. Die S. in alkoh. Lsg. mit HCl behandelt, bildet den gegen Soda-Lsg. unempfindlichen neutralen Diäthylester. Beide SS. geben mit phenolartigen Verbb. schöne, gut charakterisierte Farbstoffe. (J. pr. Chem. **53**. 375—89. 9/5. [März.] Lab. der Univ. Freiburg.)
SCHMITZ-DUMONT.

W. R. Hodgkinson, *Fluoren und Acenaphten.* Um seine Priorität zu wahren, teilt der Vf. einige vorläufige Ergebnisse seiner langjährigen Unterss. über die Oxydationsprodd. von Fluoren und Acenaphten mit. Die farbigen Stoffe, welche neben Difluoryl bei der Oxydation von Fluoren und neben Acenaphtylen bei der Oxydation von Acenaphten entstehen, sind keine KW-stoffe, sondern enthalten Sauerstoff. Sie entstehen nicht nur beim Erhitzen mit Bleiglätte, sondern auch beim Erhitzen von Fluoren oder Acenaphten mit fast jedem anderen Oxyd, und sogar mit Ätzkali, Natronkalk und Doppelspat. Phenanthren, Naphtalin und Anthracen geben keine farbigen Oxydationsprodd. bei gleicher Behandlung. Fluoren u. Acenaphten können, ohne eine Veränderung zu erleiden, mit Wasserdampf, Wasserstoff oder Chlorwasserstoff durch ein rotglühendes Platinrohr geleitet werden. Die Oxydationsprodd. des Fluorens und Acenaphtens lassen sich nur schwer isolieren, da sie für sich nicht unzers. flüchtig sind, in den üblichen Lösungsmitteln ebenso leicht l. sind, wie die KW-stoffe, und mit Pikrins. ebenso wie die KW-stoffe Ndd. geben. Die Lsgg. der Oxydationsprodd., namentlich desjenigen aus Acenaphten in A. oder Chlf., haben starke Fluorescenz. Mit sauren Sulfiten geben die Oxydationsprodukte nichtfluorescierende Verbb. Das Oxydationsprod. aus Fluoren enthält 9—10% Sauerstoff, das aus Acenaphten 79,89—80,41% C, 4,22—4,51% H; 15,89—15,08% O. Ähnlich wie gegen Sauerstoff verhalten sich Fluoren und Acenaphten auch gegen Schwefel und in geringerem Grade auch gegen Selen. Beim Erhitzen der KW-stoffe mit trockenem Natriumthiosulfat oder mit gewissen Metallsulfiden entstehen rote oder orangefarbene Schwefelverbb., deren Lsgg. in Ä. und in Chlf. fluorescieren. Bei Behandlung der KW-stoffe mit Schwefel oder Selen entsteht Schwefelwasserstoff, resp. Selenwasserstoff. Beim Erhitzen von Fluoren mit Schwefel entsteht auch Difluoryl. Die rote, aus Acenaphten und Schwefel dargestellte Verb. enthält 13,26% Schwefel. (London Chem. Soc. [7/5.*]; Chem. News **73**. 254—55. 29/5.) BODLÄNDER.

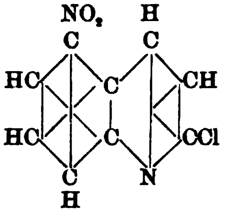
A. Claus u. **H. Setzer**, *Zur Kenntnis des ana-Nitro- und des o-Nitro-, des ana-Amido- und des o-Amidochinolins.* Die beiden Nitroverbb. werden aus Chinolin zu etwa 80% der Theorie (aus 100 g Chinolin etwa je 55 g der ortho- und ana-Verb.) erhalten, wenn 100 g Chinolin unter guter Abkühlung mit 50 g Schwefelsäurehydrat verrieben in ein auf —20° abgekühltes Gemisch von 150 g rauch. HNO_3 (D. 1,52) und 300 g 40% Anhydrid haltender H_2SO_4 eingetragen werden. Nach 24-stündigem Stehen wird in 4—5 Volume k. W. gegossen und mit einer zur Bindung der H_2SO_4 ausreichenden Menge Alkali versetzt; die ana-Verb. fällt nahezu quantitativ als salpetersaures Salz aus, die o-Verb. bleibt gelöst. Die o-Verb. addiert nicht Halogenalkylen, die ana-Verb. mit Leichtigkeit. *ana-Nitrochinolinjodmethylat*, ana-NO_2—$C_9H_6NJCH_3$, prachtvolle, grofse, dunkelrote Prismen oder Nadeln, F. 215° unter Zers.; in quantitativer Ausbeute durch Erhitzen molekularer Mengen der Komponenten im Rohr auf 80—85°. — Die o-Verb. läfst sich nicht nach dem Verf. von CLAUS-COLLISCHONN bromieren oder in ihr Carbostyrilderivat überführen, bei der ana-Verb. verlaufen diese Rkk. normal. *β-Brom-ana-nitrochinolin* erwies sich identisch mit dem durch Nitrieren von β-Bromchinolin erhaltenen. — *ana-Nitrocarbostyril* (I.), $C_9H_6N_2O_3$, aus h. A., goldgelbe, glänzende Nädelchen u. Blättchen, F. 304°, swl. in k. W., k. A., l. in h. A., identisch mit dem von CLAUS und POLLITZ aus Nitro-α-Bromchinolin, F. 111°, erhaltenen. Zur Darst. wurde das Nitrochinolin nach dem Verf. von KLAVEHN mit Chlorkalk in die Unterchlorigsäureverb. verwandelt, diese, mit NaOH-Lsg. gekocht, giebt direkt *Nitrocarbostyril-Na*, orangerote Blättchen. *ana-Nitro-α-chlorchinolin* (II.), $C_9H_5ClN_2O_2$, gelbgrüne Nädelchen, F. 130°, in guter Ausbeute erhalten durch Erhitzen von Nitrocarbostyril mit PCl_5 bei 200°, Eingiefsen der Reaktionsmasse in gut gekühlten A. oder ein Gemisch von W. u. Ä., wird durch Ä., in dem es ll., von unverändertem Carbostyril getrennt. — *ana-Amidocarbostyril*, $C_9H_8N_2O$, lange,

farblose, seidenglänzende Nadeln, werden beim Trocknen gelblichgrün, F. 250°, wl. in k. W., ll. in h. W., erhalten durch Reduktion der Nitroverb. mit $SnCl_2$ in überschüssiger, kochender, konzentrierter HCl. — *ana-Nitro-methylchinolon* (III. oder IV.), $C_{10}H_8N_2O_3$, gelbe, glänzende, kurze Nadeln und Säulchen, F. 165°, identisch mit der nach DECKER's Verf. durch Oxydation von ana-Nitrochinolinjodmethylat mit alk.

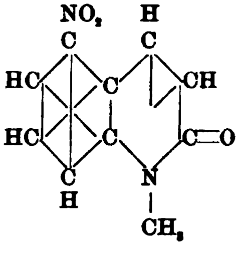
I.



II.

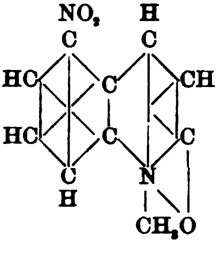


III.

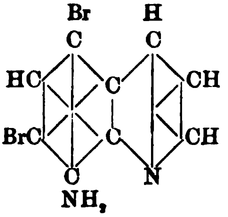


Ferricyankaliumlsg. gewonnenen Verb., dargestellt durch Erhitzen des obigen Nitrocarbostyrils mit der berechneten Menge CH_3J und annähernd 1 Mol. NaOH, gel. in Bzl., im Rohr auf 200—250°; l. in h. konz. HCl, krystallisiert unverändert daraus beim Erkalten, zeigt so gut wie keinen basischen Charakter. — Amidochinoline. Zur Darst. von ana- und o-Amidochinolin wird das, wie oben, beim Nitrieren von Chinolin erhaltene Gemenge der beiden Nitroverbb. durch Fe u. HCl reduziert und die beiden Amide durch fraktionierte Destillation der trockenen Basen voneinander getrennt. Aus 100 g Nitroverb. werden 25 g o- u. 35 g ana-Amidochinolin erhalten. *o-Amidochinolin*, $C_9H_8N_2$, große, glasglänzende, gelbe Nadeln u. Säulen, F. 70° (unkorr.) (früher fälschlich zu 67° angegeben); die Krystalle enthalten weder W., noch A., giebt mit SS. intensiv rote Salze, ist mit Wasserdampf wenig flüchtig. *ana-Amidochinolin*, aus A. feine, seidenglänzende, farblose Nadeln, aus h. W. dünne, zu wolligem Filz verwirrte Nädelchen, F. 110°, K. 310°. — *m-ana-Dibrom-o-amidochinolin* (V.), farblose, glasglänzende Nadeln, F. 127°, mit Wasserdampf flüchtig, erhalten aus dem bromwasserstoffsauren Salz durch Eingießen der Lsg. in h. konz. HCl in viel k. W.; das Hydrobromat, gute Krystalle, F. 265°, unl. in Eg., bildet sich leicht beim Eintropfen einer Lsg. des o-Amidochinolins in Eg. unter Kühlung mit Kältemischung zu 2 Mol. Br gel. in Eg. Die Ortsbestimmung des Br wurde ausgeführt durch Verwandlung in m-ana-Dibromchinolin, F. 110°, u o-m-ana-Tribromchinolin, F. 141°. —

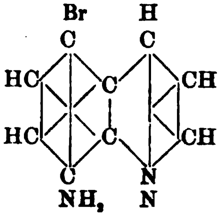
IV.



V.



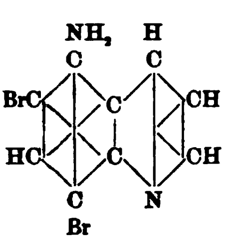
VI.



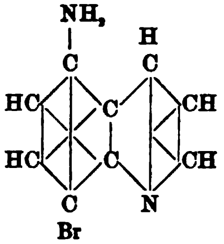
o-Acetamidochinolin, $C_{11}H_{10}N_2O$, farblose, platte Nädelchen oder perlmutterglänzende Blättchen, F. 103°, erhalten ohne Verluste infolge Verharzung durch Versetzen des in wasserfreiem Bzl. gel. Amidochinolins mit berechneter Menge Essigsäureanhydrid u.

Verdunsten des Bzls. im Exsikkator mittels eines durchgesaugten Luftstromes. Diese Verb., in Eg. gel., unter Abkühlung durch Kältemischung mit 1 Mol. in Eg. gel. Br versetzt, läßt nach Neutralisation der mit W. verd. Lsg. *ana-Brom-o-acetamidochinolin* ausfallen, $C_{11}H_9BrN_2O$, aus A. seidenglänzende, farblose, lange Nadeln, F. 140°. Wird durch Kochen dieses Körpers mit konz. HCl das Acetyl abgespalten, so scheidet sich bei Neutralisation des in W. gegossenen Reaktionsproduktes das auf andere Weise aus dem Amidochinolin nicht erhaltbare *ana-Brom-o-amidochinolin* (VI.) ab, $C_9H_7BrN_2$, F. 104°, identisch mit der von Claus und Vis aus ana-Bromchinolin erhaltenen Verb. — *o-p-Dibrom-ana-amidochinolin* (VII.), stark lichtbrechende, im einzelnen fast farblose, in Menge hellbräunliche Blättchen, F. 179°, wird aus ana-Amidochinolin erhalten wie m-ana-Dibrom-o-amidochinolin aus o-Amidochinolin. Das Hydrobromat, F. 235° unter Zers., ist dunkelgelber, mehr rötlich, als das entsprechende Prod. aus o-Amidochinolin. — *ana-Acetamidochinolin*, $C_{11}H_{10}N_2O$, farblose, glänzende Nadeln, F. 178°, wird am vorteilhaftesten wie das o-Acetamidochinolin dargestellt. — *o-Brom-ana-acetamidochinolin*, o-Br-ana-(N.HCOCH$_3$)C_9H_5N, kleine, lebhaft glänzende Nädelchen, hellgraugelb, F. 250°, erhalten analog der entsprechenden Verb. des o-

VII.



VIII.

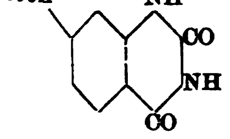


Amidochinolins. — *o-Brom-ana-amidochinolin* (VIII.), feine, mattgelbliche, verfilzte Nadeln, F. 127°, identisch mit der von Claus u. Howitz aus dem Nitrierungsprod. des o-Bromchinolins erhaltenen Verb., wurde dargestellt durch Abspaltung des Acetyls aus der vorgehenden Verb.; die Abspaltung vollzieht sich hier schwerer als bei der entsprechenden Verb. des o-Amidochinolins. — Der Vollständigkeit halber werden in dieser Arbeit auch die übrigen bekannten Bromderivate der Nitro- und Amidochinoline erwähnt. (J. pr. Chem. 53. 390—413. 9/5. [April.] Lab. d. Univ. Freiburg.)

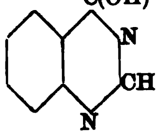
Schmitz-Dumont.

St. Niementowski, *Zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge in der Chinazolinreihe.* m-Methyl-o-uramidobenzoyl wird von Chromsäure in Eg.-Lsg. zum Teil nicht angegriffen, zum anderen Teil total verbrannt; bessere Resultate erhält man mit Kaliumpermanganat in h. schwefelsaurer Suspension, die besten Resultate beim

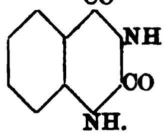
I.



II.



III.



Kochen mit Permanganat in alk. Lsg. Hierbei entsteht *o-Uramidobenzoyl-m-carbonsäure* I., traubenartiges, hellgelbes Gebilde, unl. in W. und Eg., welches sich bei ca. 405° zers. und in verd. Lsgg. bläulich fluoresciert. — δ-Oxychinazolin II. kann durch Permanganat nicht oxydiert werden, liefert mit Chromsäure ein pommeranzrotes

Chromat, $C_8H_8N_2O.CrO_3$, welches bei 200° verkohlt und bei langem Erhitzen mit Chromsäure in Eg.-Lsg. o-Uramidobenzoyl, F. 344° (III.) liefert.

Die Versuche, das β-Methyl-δ-oxychinazolin zu oxydieren, verlaufen alle resultatlos. Bei diesen Versuchen werden das Chlorhydrat, Zersetzungspunkt 33.., das Nitrat, F. 195°, und das Chromat, Zersetzungspunkt 182°, dieser Base dargestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1356—61. 8/6. [5/5.] Lemberg. Techn. Hochsch. Lab. f. allgem Chem.) Fromm.

W. Ellram, *Über Ausscheidung und Nachweis des Cinchonamins.* Das Cinchonamin, das Alkaloid der Remigia Purdieana, wirkt dem Chinin ähnlich, nur energischer und ist von französischen u. italienischen Autoren gegen Malaria empfohlen worden. Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, Farbenrkk. und mikrochemische Rkk. zu finden, die für den forensisch-chemischen Nachweis des Cinchonamins brauchbar sind, sowie ein Verfahren auszuarbeiten, welches sich den Dragendorff'schen Ausschüttelungsmethoden am besten anschliefst. Näheres über seine Unterss. will Vf. in einer besonderen Schrift niederlegen und führt nur an, dafs das Cinchonamin vorzugsweise durch den Harn zur Ausscheidung gelangt. Welche Veränderungen das Alkaloid erleidet, bedarf noch eingehender Prüfung. (Sitzungsber. d. Naturforsch. Gesellsch. bei der Univ. Dorpat 1895. **11**. 17; Chem.-Ztg. **20**. Rep. 159.) Meyer.

O. Hesse, *Über Hyoscin.* Vf. weist den Vorwurf Schmidt's (**96**. I. 1277), daß er das von ihm aufgefundene und Scopolamin genannte Alkaloid kurzweg Hyoscin genannt und in sein Arbeitsgebiet eingedrungen wäre, zurück. Das Scopolamin ist durchaus identisch mit Ladenburg's längst bekanntem Hyoscin. *Hyoscinhydrobromid* vermag in drei Formen zu krystallisieren, nämlich als Trihydrat, $C_{17}H_{21}NO_4$. HBr + $3H_2O$, als Dihydrat mit $2H_2O$ und wasserfrei. Letzteres schm. nicht bei 190°, wie man nach E. Schmidt (vgl. Nachtrag zum D. A.-B. III.) vermuten könnte, sondern bei 181°. (Apoth.-Ztg. **11**. 351—52. 16/5. [9/5.] Feuerbach.) v. Soden.

Ernst Schmidt, *Über das Hyoscin* (vergl. vorst. Referat). Unter Hinweis auf Ladenburg's Abhandlung (**93**. II. 688) und seine eigenen Thatsachen (**94**. II. 95..) bedauert Vf., dafs es nicht gelungen ist, O. Hesse von der Unrichtigkeit seiner Angaben zu überzeugen. (Apoth.-Ztg. **11**. 352. 16/5.) v. Soden.

O. Hesse, *Zur Geschichte des von Ladenburg entdeckten und von E. Schmidt Scopolamin genannten Hyoscins.* In Ergänzung seiner obigen Mitteilung und als Antwort auf Schmidt's Bemerkung dazu (vorst. Ref.) weist Vf. darauf hin, daß Ladenburg's Behauptungen schon früher (**94**. I. 44) von ihm zurückgewiesen wurden. Die aus den verschiedensten deutschen Fabriken bezogenen Hyoscinpräparate stimmten alle bezüglich ihrer Formel u. ihren chemischen Eigenschaften mit seinem aus Sem. Hyoscyami dargestellten Hyoscin, bezw. dem von E. Merck dargestellten Hyoscin-Ladenburg überein. Das optische Verhalten wurde leider nicht immer untersucht. Reifer Hyoscyamussamen enthält stets die gleichen Alkaloide, deren Sitz im Kern des Samens ist. Der mit PAe. entfettete zerkleinerte Samen wird mit Ä., A. oder Chlf. ausgezogen, welche Auszüge reichliche Hyoscyaminkrystallisationen geben. Die Mutterlaugen hiervon geben schliefslich „amorphes Hyoscyamin", aus dem in der Technik mit HBr das in A. schwerer l. Hyoscinhydrobromid leicht gewonnen und von ll. Hyoscyaminhydrobromid getrennt wird. Atroscin liefse sich, wenn vorhanden, auf diese Weise wegen seiner gleichen Löslichkeit nicht vom Hyoscin trennen. Enthielte das „amorphe Hyoscyamin" noch ein anderes, dem Hyoscyamin isomeres Alkaloid, dessen Hydrobromid jedoch dieselben Eigenschaften, wie das Hyoscinhydrobromid hätte („isidiomes" Alkaloid nach Ladenburg), so müfste sich dasselbe im käuflichen Hyoscinhydrobromid vorfinden, was nicht der Fall ist. Ein „isidiomes"

Hyoscin existiert nicht. — Die Scopoliawurzel (Scop. atropoides) wird behufs Darst. des Hyoscins am besten vorher mit Ä. extrahiert, um Scopoletin, $C_{10}H_8O_4$, F. 203°, zu entfernen (EYKMANN, F. 198°). Die Alkaloide und das Glykosid Scopolin EYKMANN's bleiben dabei zurück (Scopolin SCHMIDT = Oscin HESSE) und können wie die Hyoscyamusalkaloide behandelt, oder es können zunächst die in A. schwerer lösl. Hydrobromide gewonnen werden. Auch hier fehlt das isidiome Hyoscin, während allerdings das wirkliche Hyoscin mehr oder weniger Atroscin enthält, was die Unters. des käuflichen „Scopolaminhydrobromids" ergeben hat. (Apoth.-Ztg. **11**. 394—95. 3/6. [23/5] Feuerbach.) V. SODEN.

Hugo Schiff, *Über Desamidoalbumin*. Die vorliegende Mitteilung ist veranlafst durch die Arbeit von C. PAAL (**96**. I. 1279). Vf. hat versucht, durch Desamidierung des Albumins diejenige Gruppe zu eliminieren, welche die Biuretreaktion veranlafst. Zu Lösungen von Eieralbumin mit Natriumnitrit versetzt, wird bei 35°—40° allmählich 25%ige Essigsäure hinzugefügt. Unter Entwicklung von N u. etwas CO_2 entsteht eine strohgelbe unl. Verb., unl. in verd. HCl, in A., Ä. und Alkalicarbonaten. Die Verb. ist verschieden von der Xanthoproteïnsäure und den Nitroalbuminen, liefert die Biuretreaktion nicht mehr und die MILLON'sche Rk. höchstens schwach. Der Stickstoffgehalt ist um mehr als 1% vermindert und beträgt bis jetzt im Minimum 14,7%. Das *Desamidoalbumin* ist noch verdaulich, das aus der Verdauungsfl. gewonnene *Desamidopepton* ist ll. in konz. A., giebt die Biuretreaktion nicht mehr, sondern eine gelbe, bis orangefarbene Fl. Durch letztere Rk. ist die Verb. des Vf. verschieden von der von PAAL beschriebenen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1354—56. 8/6. [5/5.] Florenz. Univ.-Lab.) FROMM.

Em. Gossart, *Verfahren zum Nachweis von Verfälschungen der ätherischen Öle.* Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. besteht darin, dafs mittels einer kleinen Tropfpipette eine Mischung des echten Öles mit einer bestimmten Menge der Verfälschung — wie dieselbe qualitativ ermittelt wird, giebt Vf. nicht an — tropfenweise auf das in einer Glasschale befindliche, zu untersuchende Öl gebracht wird. Es wird nun bei jedem Tropfen beobachtet, ob derselbe auf dem Öl herumrollt, oder ob er eintaucht. Es liegt dem Verf. das folgende Prinzip zu Grunde: 2 flüssige Mischungen, welche qualitativ einander ähnlich, aber quantitativ verschieden sind, rollen aufeinander herum, wenn die Zus. ähnlich, u. tauchen ein, wenn ihre Zus. hinreichend weit voneinander verschieden ist. So taucht z. B. ein Tropfen eines mit 3% PAe. versetzten Terpentinöls immer in reines Terpentinöl ein, rollt aber auf einem Terpentinöl, welches 2—7% PAe. enthält, herum. Vf. bezeichnet seine Methode mit dem Namen *Homeotropie.* — Vf. beschreibt eingehend diese Methode, sowie die Unterss., welche er mit einer Reihe von ätherischen Ölen zum Nachweis von Verfälschungen mit A. und mit billigeren Olen angestellt hat. Die erhaltenen Resultate werden in ein Koordinatensystem eingetragen, die dadurch gewonnenen Kurven, durch deren Verlauf die gröfsere oder geringere Genauigkeit in den einzelnen Fällen angedeutet wird, werden im Original mitgeteilt. Am Schlufs der Arbeit (S. 940—941) befindet sich eine Tabelle, in welcher die Angaben über die Komposition der in jedem Fall anzuwendenden Versuchsfl., sowie die bei Bestimmung der verschiedenen Verfälschungen erhaltenen Resultate zusammengestellt sind. [Die Methode dürfte kaum allgemeinere Verbreitung finden, da einfachere und bessere existieren. Verfälschungen, wie z. B. Anisöl mit Gelatine, Spiköl u. Lavendelöl mit PAe., Citronenöl mit Paraffin, dürften, wenn überhaupt je vorgekommen, heutzutage gewifs nicht mehr angetroffen werden. Unbegreiflich ist es, wie Vf. so sinnlose Angaben über die Zus. von ätherischen Ölen machen, resp. zitieren kann. So soll z. B. Pfefferminzöl ein fettes Öl enthalten, welches ranzig werden kann, Patchoulyöl von ähnlicher Zus. wie Pfefferminzöl sein,

Spiköl und Lavendelöl im wesentlichen aus einem KW-stoff und Chamillenöl aus einem Camphenhydrat, $5C_{10}H_{16}.3H_2O$, bestehen, u. a. m.! Diese Angaben werden nur dadurch einigermaßsen erklärlich, daſs Vf. fast nur französische, und zwar die allerältesten Arbeiten berücksichtigt, die neueren Veröffentlichungen über ätherische Öle, in denen auch einfachere Untersuchungsmethoden angegeben sind, dagegen gar nicht zu kennen scheint. Anm. des Ref.] (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15.** 597—609. 5/5. 666—88. 20/5. 724—41. 5/6) Hesse.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* 18. **A. Balzer**, *Über das Sandarakharz.* Das im Handel befindliche Sandarakharz, dessen chemische Zus. der Vf. untersuchte, stammt von zwei Koniferen, Callitris quadrivalvis und C. articulata (nordwestlich. Afrika); das australische Harz, welches von anderen Callitrisarten gewonnen wird, kommt nicht nach Europa. Sandarakharz l. sich in 96°/₀ig. A. vollständig mit saurer Rk. auf; durch Fällen der alkoh. Lsg. mit W. scheidet sich ein gereinigtes Harz als gelbliches Pulver aus, während ein Bitterstoff in Lösung bleibt. Nach mehrmaligem Abpressen und Waschen mit W. erhält man das Reinharz als ganz weifses Pulver. Die Verseifung desselben mit 1°/₀ig. KOH-Lsg. ergab die Abwesenheit von Estern. Das Reinharz besteht aus zwei Harzss., Sandaracolsäure und Callitrolsäure. Zus. des Sandarakharzes: Sandaracols. 85°/₀, Callitrols. 10°/₀, Wasser 0,56°/₀, Asche 0,1°/₀, Unreinigkeiten 1,5°/₀, Verlust incl. Bitterstoff und äth. Öl (letzteres ca. 1,0°/₀) 2,84°/₀.

Sandaracolsäure, $C_{43}H_{61}O_3(OH)(OCH_3)COOH$, wird durch Lösen des Reinharzes in 1°/₀ig. KOH-Lauge u. Fällen mit KOH in Stücken als Kaliverb. erhalten, und durch Abpressen, Lösen in Wasser und Fällen mit HCl gereinigt. Weifsliches Pulver, in A., Ä., Aceton l., F. 152°. Wenn man die alkoh. Lsg. der S. mit Bleiessig fällt, die Pb-Verb. abfiltriert, in A. dann suspendiert und H_2S einleitet, so erhält man nach Abfiltrieren des PbS eine hellgelbe Lsg., welche, durch Erhitzen von anhaftendem H_2S befreit, nach einiger Zeit die Säure in krystallinischer Form, F. 140°, abscheidet. Salze: $C_{44}H_{65}O_5COOAg$, weifsliches, am Licht zers. Pulver, $C_{45}H_{64}CuO_7$, blaues Pulver. Beim Vermischen der in A. gel. Sandaracols. mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem $Cu(OH)_2$ (Überschuſs) und Eindampfen erhält man ein in A. und Ä. (gleiche Teile) lösliches grünes Pulver der Zus. $(C_{45}H_{65}O_7)_2Cu + 3C_{45}H_{66}O_7 + 2H_2O$. Die S. enthält eine Methoxylgruppe u. giebt, mit Essigsäureanhydrid 12 Stdn. auf 175° (Rohr) erhitzt, ein *Acetylderivat*, braungelbes Pulver, in Chlf. l., und mit verd. NaOH-Lauge und C_6H_5COCl eine *Benzoylverbindung*, gelbes Pulver. Mit Zinkstaub destilliert, bilden sich aus der S. neben phenol- und kresolartigen Körpern vorwiegend aromatische KW-stoffe (Benzol, Toluol etc.). Konz. HNO_3 liefert Oxals. und Pikrins. neben einem Oxydationsprodukt $C_{40}H_{42}O_{18}$, konz. H_2SO_4 wirkt sulfonierend, schm. KOH wirkt wenig ein. — *Callitrolsäure*, $C_{64}H_{82}O_3.(OH)COOH$, aus den alkal. Laugen des sandaracols. K. durch HCl abgeschieden, bildet roh ein bräunliches, in A., Ä., Aceton, Eg. l. Pulver, F. 132°, in reinem, krystallisiertem Zustande schöne, farblose Krystalle (aus konz. alkoh. Lsg.), F. 248°. *Acetylverbindung*, hellbraunes Pulver, Cu-Salz, $C_{65}H_{82}CuO_5$, grüne Blättchen aus A. und Ä., F. 185°. Das äth. Öl des Sandarakharzes ist bräunlich und riecht kräftig aromatisch, der aus der Fällungsflüssigkeit des Reinharzes durch Eindampfen etc. gewonnene Bitterstoff ist hellgelb und schwer zu reinigen. (Arch. der Pharm. **234**. 289—316. 5/5. [21/12. 95.]) v. Soden.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gotthold Pannwitz, *Hygienische Untersuchungen im Buchdruckergewerbe.* Statistische Berechnungen haben ergeben, daſs die Lungenschwindsucht im Buchdrucker-

gewerbe mehr als in zahlreichen anderen ihre Opfer fordert und daſs die durch sie unter den Berliner Buchdruckern verursachte Sterblichkeit bis in die neueste Zeit die gleiche geblieben ist. Vf. hat Erhebungen über die Ursachen dieser Erscheinung angestellt, die vornehmlich die diesem Gewerbe eigentümlichen Betriebsverhältnisse und die daraus herzuleitenden gesundheitlichen Gefahren betreffen. Die Fragen, welche Vf. sich zur Beantwortung vorlegte, beziehen sich auf etwaige gesundheitsschädigende Luftverschlechterung, die beim Betriebe eintritt, dann in welchem Umfange die Gefahr der Bleivergiftung bestehe, und welche sonstigen Schädigungen die Beschäftigung in diesem Gewerbe mit sich bringe. Die Unterss. führten zu dem Ergebnis, daſs als mehr oder weniger einfluſsreiche Unzuträglichkeiten die Verschlechterung der Luft in den Arbeitsstätten hauptsächlich infolge nicht geregelter Lüftung, die Verstreuung von Blei durch Unvorsichtigkeit und Unreinlichkeit, die Staubbildung durch unzweckmäſsige Einrichtung und Reinigung der Fuſsböden, die leichte Staubsammlung und Staubabgabe durch die Setzerkästen, die Setzerstellung und als Folge derselben die unzweckmäſsige Benutzung der Freizeit anzusehen sind. Den aus einer Kombination dieser Unzuträglichkeiten gegebenen Falles entspringenden Gefahren für die Gesundheit sind in der Hauptsache die Schriftsetzer ausgesetzt; erheblich geringer sind die Gefahren für die anderen Arbeitsgruppen, die Gieſser und Stereotypeure, sowie für die Drucker. Vf. bespricht dann die persönlichen, auch auſserberuflichen Verhältnisse der Arbeiterschaft, soweit sie mit den gewerblichen Gesundheitsbeschädigungen in Beziehung zu bringen sind, und die Abhilfsmaſsregeln, die zur Abwendung der Gefahren notwendig erscheinen. Er hat zahlreiche Unterss. über die physikalische, chemische und bakteriologische Beschaffenheit der Luft in den Arbeitsräumen mitgeteilt. (Arbb. Kaiserl. Ges.-A. **12**. 686—720. Mai.) Proskauer.

H. Kionka, *Über ein angeblich „ungiftiges“ Bleiweiſs.* Vf. hat mit dem „ungiftigen“ Bleiweiſs (Lehmann, **96**, I. 126) Verss. an Tieren angestellt; die chem. Zus. dieses auch als „Weiſsblei ohne Gift“ bezeichneten Präparates war: 72,74 % PbO, SO_3 24,90 %, CO_2, Unreinigkeiten etc. 2,36 %. Das Resultat dieser Prüfungen war, daſs das als völlig ungiftig bezeichnete Weiſsblei, einem Warmblüter in den Magen gebracht, sowohl lokalätzend, als auch allgemein intensiv giftig wirkt, also von der Magen- und Darmschleimhaut resorbiert werden kann. Diese Subst. ist mithin sanitätspolizeilich ganz ebenso wie alle anderen giftigen Bleifarben zu behandeln. (Dtsch. med. Wchschr. **22**. 281—82. Pharmakol. Inst. Breslau.) Proskauer.

Ugo Brizi, *Die schädlichen Wirkungen des Schwefligsäureanhydrids auf die Vegetation.* Vf. beobachtet die Schäden, welche die Pflanzen in der Umgebung einer Hütte, in welcher SO_2 entwickelt wird, nehmen, und findet, daſs SO_2 in gasförmigem Zustande durch Respiration und Transpiration von den grünen Pflanzen aufgenommen wird und denselben schadet, indem es das Plasma dishydratisiert und die diosmotische Fähigkeit der Zellwände vermindert. Die Pflanzen welken und sterben ab. Ferner verbindet sich SO_2 mit dem W. des Taues und Regens und verwandelt sich in H_2SO_4. Letztere wirkt ätzend auf die Gewebe und tötet langsam die betroffenen Organe. In beiden Fällen werden die Pflanzen immer geschädigt, oft gänzlich zum Absterben gebracht. (Staz. sperim. agric. ital. **29**. 245—85. 20/5. [17/3. 95].) Fromm.

Karlinski, *Zur Armeefilterfrage.* Anläſslich seines Aufenthaltes in der Türkei hat Vf. mit Rücksicht auf die Versorgung einer lagernden u. marschierenden Truppe mit Trinkwasser Verss. an Filtern (vgl. Plagge, **96**. I. 604) angestellt, die ergaben, daſs das v. Kuhn'sche Asbestfilter und das englische Filter Buhring nicht den Anforderungen der Hygiene entsprachen, da sie nicht im stande waren, pathogene Keime zurückzuhalten; sie verminderten allerdings die Anzahl der im W. vorhandenen Keime ganz

bedeutend. Besser funktionierte das französische Armeefilter System Maignen, das Vf. für weitere Verss. in der Armee empfiehlt, aber nicht als Muster eines idealen Filters hinstellt. Die Verss. wurden mit keimhaltigem W., sowie Aufschwemmungen von Typhus-, Cholera- u. Prodigiosuskulturen gemacht. (Beilage z. Wien. med. Wochenschr. „Militärarzt"; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **19.** [Abtlg. I.] 507.) Prosk.

von Vietinghoff, *Die Butter als Nahrungsfett und ihre Vorprüfung.* Vf. geht von der heute nicht mehr geltenden Ansicht aus, daſs die Butter das einzige Fett ist, welches an sich schon ein Aggregat kleinster Fettkügelchen darstellt, die bei ihrer Gewinnung aus der Milch nur scheinbar kompakte Massen ergeben, in Wirklichkeit aber von einander durch ihre feinen Caseïnhüllen, die beim Buttern nicht zerstört werden (!), getrennt bleiben. Dadurch werde die Emulsionierung des Fettes erleichtert und die Resorption im Organismus begünstigt. Die expediten Butterprüfungsverff., die auf physikalischen Prinzipien beruhen, haben nach Vf. nur einen untergeordneten Wert, so z. B. diejenige von Drouot-Bischoff. Dagegen ist die von Jahr (**96.** I. 462) angegebene Methode nach seinen Nachprüfungen zuverlässig, besonders gilt dies für die 2. Probe mit Schwefelsäurezusatz. (Milch-Ztg. **25.** 151—52.) Proskauer.

Norbert Auerbach, *Schafmilch als Milch für Erwachsene.* Vf. lenkt die Aufmerksamkeit der Ärzte auf die Schafmilch, die im Liter das Doppelte der Kuhmilch an Eiweiſs und Fett aufweist. Besonders eignet sich zur Produktion der Milch das ostfriesische, oder holländische Milchschaf. Der Geschmack der Milch ist süſs und angenehm; sie enthält 3 Wochen nach der Lammung 14,7 % Trockensubst., 6,6 % Eiweiſs, 5,03 % Fett; 10 Wochen nach der Lammung in

	Trockensubst.	Eiweiſs.	Fett.
Morgenmilch	20,34 %	5,35 %	6,12 %.
Mittagmilch	16,50 %	5,70 %	8,69 %.

Anzuempfehlen ist der Genuſs dieser Milch für Rekonvaleszenten akuter und zahlreicher chronischer Leiden. (Milch-Ztg. **25.** 170.) Proskauer.

Oscar Loew, *Miso und Natto, Käse aus vegetabilischem Eiweiſs der Japaner.* Der aus eiweiſsreichen Soyabohnen dargestellte Käse, welcher unter Zusatz von *Koji*, d. h. durch Pilzeinwirkung teilweise verändertem Reis oder Gerste, bereitet wird, heiſst Miso, der ohne solchen Zusatz dargestellte Käse heiſst Natto. Behufs seiner Darst. werden Sojabohnen 5 Stdn. in Salzwasser gekocht, wodurch eine weiche M. entsteht, die in Kuchen von ca. 100 g in Stroh gewickelt 24 Stdn. lang in einem geheizten Raume gelassen wird. Die am Stroh befindlichen Mikroben sind es wahrscheinlich, welche hierbei die Proteïnstoffe zum Teil peptonisieren, die organische M. oxydieren und die fadenziehende Konsistenz u. den eigenartigen Geruch der fertigen Käse bedingen. Isoliert wurden eine farblose, eine hellgelbe (den Geruch des Natto bedingende) und eine orangegelbe Micrococcusart und ein dem Bacillus liquefaciens fluorescens ähnlicher Bacillus. Im Käse wurden aufgefunden Tyrosin, Leucin, Pepton und in geringen Mengen Guanin, Xanthin und Sarkin. Quantitative Bestimmung: Gesamt-N = 7,542 %, Proteïn-N = 4,033 % (auſser Pepton), Pepton-N = 1,617 %, Amid-N = 1,892 %. (Mittlg. d. deutschen Ges. für Natur- u. Völkerkunde Ostasiens in Tokio Heft **57**; Pharm. Centr.-H. **37.** 303. 14/5.) v. Soden.

Technische Erläuterungen *zu dem Entwurfe eines Gesetzes betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln.* Die dem Gesetze betr. den Verkehr mit Butter, Käse etc. beigegebenen Erläuterungen teilt Carl Windisch als Berichterstatter des Kais. Gesundheitsamtes mit. Dieselben zerfallen in folgende Kapitel: I. Über *Margarine*: A. Darstellung derselben, 1. die Rohmaterialien zur Darst. der Margarine; 2. das Darstellungsverf. selbst; 3. die fett-

artigen Bestandteile der Margarine; 4. ist es notwendig, bei der Margarinefabrikation Milch oder ein Milchpräparat anzuwenden? 5. Färbung der Margarine. — B. Die sanitäre Beurteilung der Margarine. Hier wird behandelt: 1. Die Anwendung von ekelerregenden und an sich gesundheitsschädlichen Fetten, 2. von Fetten, die mit Krankheiterregern infiziert sind.

Aus diesen beiden Abschnitten heben wir vor allen Dingen folgende Punkte hervor. Unter Aufsicht des kaiserlichen Gesundheitsamtes — behufs Orientierung über die bei der Darstellung der Margarine bedeutsamen Verhältnisse, insbesondere auch zur Prüfung der von Soxhlet aufgestellten neuen Gesichtspunkte — wurde eine Margarine aus Oleomargarin, Neutral-Lard, Baumwollsamenöl, Sesamöl und Erdnußöl unter genau denselben Bedingungen bereitet, wie sie bei der wirklichen Margarinefabrikation vorliegen, und zwar unter Anwendung von süßer Vollmilch, saurer Vollmilch, saurer Magermilch, Buttermilch, saurem Rahm u. W. Von den Milchsorten wurden auf 500 Pfd. der Fettmischung je 210 l angewandt, von dem sauren Rahm nach Maßgabe des Gesetzes vom 12. Juli 1897 auf 500 Pfund Fettmischung nur 50 Pfd. Diese Margarinesorten zeigten folgende Zus.:

	Margarine, hergestellt mit Hilfe von:					
	süßer Vollmilch. Prozente	saurer Vollmilch. Prozente	saurer Magermilch. Prozente	Buttermilch. Prozente	saurem Rahm. Prozente	Wasser Prozente
Wasser	6,60	7,31	6,59	6,76	6,72	5,50
Fett	89,78	89,75	89,80	90,58	90,24	91,60
N-Substanz . . .	0,27	0,89	0,40	0,45	0,23	Spur
Mineralbestandteile.	2,74	1,88	2,84	2,05	2,62	2,54
NaCl.	2,71	1,87	2,82	2,04	2,60	2,50

Aus der chem. Unters. der auf verschiedene Weisen dargest. Margarinesorten in Verb. mit der Geschmacks- und Geruchsprobe ergaben sich u. a. folgende Schlüsse: Das Aroma und der Geschmack der Naturbutter, sowie das butterartige Aroma und der butterähnliche Geschmack der Margarine sind nicht dem Milchfett selbst eigen, sondern verdanken ihr Entstehen den Säuerungsprodd. der in der Butter, bezw. der Margarine emulsionsartig verteilten Milchbestandteile. Da der butterähnliche Geschmack der Margarine durch die bakterielle Zers. von Milchbestandteilen erzeugt wird, ist es nicht möglich, durch Emulgieren von Fetten mit W. ein Erzeugnis von diesen Eigenschaften zu erzielen. Aus dem gleichen Grunde ist auch eine süße Milch weniger geeignet, der Margarine ein kräftiges Butteraroma zu erteilen; da der butterähnliche Geschmack und Geruch der Margarine ferner nicht durch das Milchfett hervorgerufen wird, so ist ein Gehalt derselben an diesem keineswegs wesentlich oder notwendig, um sie butterähnlich zu machen. Durch Verwendung von Vollmilch oder Rahm, also von fettreichen Milchpräparaten, läßt sich aber doch ein feineres Erzeugnis erzielen, als mit fettarmer Mager- oder Buttermilch. Es scheint, als ob die Säuerung der Milch bei Ggw. von Milchfett in dem Sinne beeinflußt werde, daß dabei ein feineres Aroma erzeugt wird. Die chem. Unters. der mit süßer Vollmilch dargest. Margarine ergab, daß diese einen Teil des in der Milch enthaltenen Fettes (etwa 40%, desselben) aufgenommen hatte. Aus den Verss. des kais. Gesundheitsamtes ergiebt sich in Übereinstimmung mit den Angaben der Fachlitteratur, daß die Einführung von Milchfett in die Margarine nicht unumgänglich notwendig ist, um dieser einen butterähnlichen Geruch und Geschmack zu verleihen. Trotz dieser Erfahrung erscheint es angezeigt, die Verwendung von Vollmilch und Rahm bei der Darst. der Margarine zuzulassen.

Hinsichtlich der sanitären Beurteilung der Margarine wird ausgeführt, dafs 1. Margarine, sofern sie aus einwandfreiem Material hergestellt und unter der ihrem Wesen entsprechenden Bezeichnung und zu mäfsigen, mit ihrem Werte im Einklang stehenden Preisen in den Verkehr gebracht wird, ein nahrhaftes und schätzenswertes Ersatzfett für Butter bildet, 2. dafs die Möglichkeit, dafs Margarine gesundheitsschädliche Eigenschaften annimmt, wenn sie aus schlechtem Material hergestellt wird, gegeben ist, und 3. dafs die bisherigen Erfahrungen nicht dazu nötigen, gegen den Betrieb der unter ihrem richtigen Namen in den Handel gebrachten Margarine aus guten Stoffen einschneidende sanitäre Mafsregeln zu ergreifen.

Unter C. „Über den Nachweis und die Bestimmung der Margarine in der Butter und der Butter in der Margarine“ führt der Bericht 1. die physikal. Verff. zur Unters. der beiden Fette an, u. 2. die chem. Verff.; er bespricht die Beurteilung des Wertes der Untersuchungsmethoden und die Grenzen der Nachweis-

Käseproben:		Wasser. Prozente	Eiweifs. Prozente	Fett. Prozente	Andere organ. Stoffe (Milchzucker etc.). Prozente	Mineral-bestandteile. Prozente	Kochsalz. Prozente	Käsefett gab: Reichert-Meissl'sche Zahl	Käsefett gab: Hehner'sche Zahl
1. Amerikan. Schmalzkäse		36,26	27,37	21,70	8,29	4,38	1,25	—	—
2. Amerikan. Oleomargarinkäse		37,65	24,87	25,95	8,17	3,36	0,62	—	—
3. Amerikan. Schmalzkäse		38,26	—	21,07	—	5,12	—	—	90,46
4. Amerikan. Oleomargarinkäse		37,99	—	23,70	—	3,66	—	—	91,82
5. Amerikan. Margarinekäse		30,60	30,80	27,70	—	3,60	—	3,00	—
6. Deutscher Margarinekäse		55,25	16,48	22,32	6,68	4,90	—	4,01	93,83
7. Deutscher Margarinekäse		46,59	21,67	23,11	8,63	6,51	—	4,18	94,41
8. Margarine Holländerkäse		40,32	24,89	26,96	5,59	5,24	2,69	3,30	—
9. Margarine Edamerkäse		42,00	25,35	24,24	3,01	5,40	2,69	3,30	—
10. Margarine Limburgerkäse		52,58	25,35	14,14	2,73	5,20	2,81	4,51	—
11. Margarine Ramadourkäse		45,24	23,10	26,14	0,62	4,90	2,92	5,50	—
12. Margarine Edamerkäse	von A. L. Mohr	34,77	27,83	26,97	—	—	—	3,19	—
13. Margarine Goudakäse		36,65	25,49	28,25	—	—	—	4,07	—
14. Margarine Limburgerkäse		46,92	21,39	27,04	—	—	—	2,97	—
15. Margarine Ramadourkäse		37,75	21,81	34,46	—	—	—	2,31	—
16. Margarine Münsterkäse		48,70	22,00	25,17	—	—	—	2,09	—

Untersucht: 1. und 2. von A. Völcker, Milch-Ztg. **11.** 438. — 3. und 4. von P. Vieth, ebenda 519. — 5. von Chattaway, Pearman, Moor, Analyst **19.** 145. — 6. u. 7. von M. Kühn, Chem.-Ztg. **19.** 554. 601. 648. — 8.—11. von C. Bischoff. — 12.—16. vom Kaiserl. Gesundheitsamt.

barkeit der Margarine in Butter und umgekehrt, sowie den Nachweis der Margarine in Backwaren und in gekochten und gebratenen Speisen.

Es folgen dann Erläuterungen: II. *Über Butterschmalz und Margarineschmalz.* III. *Über den Wasser-, Salz- und Fettgehalt der Butter.* IV. *Über Margarinekäse.* In letzterem Abschnitt finden wir folgende Unterabteilungen: 1. Einleitung, 2. die bisherige Entwickelung der Margarinekäserei, 3. die Herstellung von Margarinekäse in Deutschland, 4. sanitäre Beurteilung des Margarinekäses, die auf die gleichen Gesichtspunkte, wie die Beurteilung der Margarine hinausläuft, 5. die wirtschaftliche Beurteilung u. 6. die chem. Unters. des Margarinekäses. In vorstehender Tabelle über die Bestandteile verschiedener Arten von letzterem wiedergegeben.

Diesen Ausführungen folgen solche: V. *Über Schweineschmalz und Kunstspeisefett,* welche in die Kapitel zerfallen: 1. Die Herstellung und Verfälschung des Schweineschmalzes. 2. Die Herstellung von Kunstspeisefett. 3. Die sanitäre und wirtschaftliche Beurteilung der Kunstspeisefette. 4. Die gesetzliche Regelung des Verkehrs mit Schweinefett und Kunstspeisefett. 5. Die chem. Unters. des Schweineschmalzes und des Kunstspeisefettes.

In der Schlufsbetrachtung wird als Resultat der Ausführungen angegeben, dafs die Unters. des Schweineschmalzes auf Verfälschungen mit anderen Fetten tierischen und pflanzlichen Ursprungs mitunter eine schwierige Aufgabe ist. In vielen Fällen wird es möglich sein, die Verfälschungen mit einem der empfohlenen Verff. nachzuweisen, in anderen Fällen, insbesondere, wenn ein Zusatz mehrerer fremder Fette vorliegt, wird man sich, ähnlich wie bei der Butter, mehrerer Verff. bedienen müssen. Die gröfste Schwierigkeit liegt darin, dafs bei der Verfälschung des Schweineschmalzes auf so viele Fettarten Rücksicht genommen werden mufs. Die chemische Unters. des Schweineschmalzes steht übrigens erst auf den Anfangsstufen der Entw. u. hat doch schon jetzt gute Erfolge zu verzeichnen.

Im Anhang ist der Entwurf des Gesetzes mitgeteilt. (Arbb. Kais. Ges.-A. **12**. 551—627. Mai.) PROSKAUER.

Walter Busse, *Über Gewürze.* III. *Macis* (**95**. I. 893). In der vorliegenden Abhandlung beschreibt Vf. die *echte Macis* und die „*Papua*- oder *Makassarmacis*" (auch Macisschalen) von Myristica argentea Warb. aus Neu-Guinea stammend; letztere ist diejenige Art, welche uns die „langen" Muskatnüsse liefert; ferner die „*wilde Bombaymacis*" von Myristica malabarica Lam. Die vergleichende Anatomie der drei Macisarten, welche Vf. bespricht, führt zu dem Ergebnis, dafs ihre rein anatom. Unterschiede, weil oft zu stark verwischt, nicht hinreichen, um sie in Pulvergemischen neben einander erkennen zu lassen. Der Nachweis von Papuamacis würde auf mkr. Wege überhaupt kaum zu bewerkstelligen sein. Von gröfserer Bedeutung ist die sichere Erkennung der Bombaymacis, welche gegenwärtig das gebräuchlichste Fälschungsmittel der echten Macis darstellt. Hier liefert nun der durch charakteristische Farbenrkk. ausgezeichnete Inhalt der Sekretbehälter sichere Anhaltspunkte. Bevor Vf. auf die Ausführung und praktische Verwertung der zum Nachweise der Bombaymacis nutzbaren Rkk. näher eingeht, schaltet er einige Bemerkungen über die färbenden Körper der Macisarten ein, von deren chem. Verhalten der Nachweis des genannten Surrogates abhängig ist. Als sicheres Reagens auf Bombaymacis wurde von WAAGE (Pharm. Centr.-H. **1892**. 373; **1893**. 133) das Kaliumchromat empfohlen, dieser erwärmte einen alkoh. Auszug des Macispulvers oder besser das Pulver selbst auf dem Objektträger mit Kaliumchromatlsg. u. untersuchte dann auf rotbraun gefärbte Sekretkörper. Vf. hält das WAAGE'sche Reagens, das bei makrochemischer Anwendung durchaus sicher wirkt, namentlich bei stärkerer Konzentration der Lsg. (3—5°/₀), auch mikrochem. für brauchbar, da Bombaymacis mit ausschliefslich lichtgelbem Sekret (WAAGE) kaum vorkommen dürfte, sondern die durch Kalium-

chromat rotbraun gefärbten Körper den grünen gegenüber meist in der Minderzahl auftreten. Mit Ferriacetat geben die den Sekretbehältern zunächst gelegenen Parenchymzellen starke Gerbstoffrk.; starke NH_3-Lsg. färbt die beim Erwärmen mit W. austretenden Sekrettröpfchen grün, die gelbroten Harzklumpen rubinrot. NH_3 verleiht dem äth. Öl der echten Macis eine rötliche Färbung, NaHO u. KHO lösen es auf, Kaliumchromat färbt dieses Öl bräunlich, Ferriacetat grünlich. Ähnlich verhält sich Papuamacis, die sich gegen K_2CrO_4 fast indifferent zeigt.

Läfst man mit W. benetzte Schnitte der Bombaymacis $1^1/_2$—2 Stdn. in H_2O_2 liegen, so wird das vorher lichtgelbe, flüssige Sekret schmutziggrün, das Parenchym durch Austritt von Sekret hellgrün gefärbt. Natronlauge l. nicht mehr mit citronengelber, sondern mit roter Farbe, NH_3 ändert die grüne Farbe des Parenchyms in dunkelrot. Läfst man umgekehrt zunächst h. Barytwasser einwirken u. dann H_2O_2, so geht die anfänglich grüne Farbe der Sekretkörper in ziegelrot über. Auch die K_2CrO_4-Rk. gelingt nach voraufgehender oder nachfolgender Behandlung der Schnitte oder des Pulvers mit H_2O_2 besser, indem auch die schmutziggrün gefärbten Sekrettropfen allmählich rotbraun werden. Es mufs demnach der im Sekrete der Bombaymacis enthaltene farbstoffbildende Körper eine gewisse Oxydationsstufe erreicht haben, um bestimmte Rkk. mit der nötigen Sicherheit und Schärfe zu liefern; in den rotgefärbten Arillen oder Arillusteilen ist diese notwendige Vorbedingung erfüllt, in den gelben Stücken dagegen enthält das noch flüssige, helle Sekret den fraglichen Körper in einem sauerstoffärmeren, also weniger reaktionsfähigen Zustande. Im Anschlusse darauf zählt Vf. die von anderer Seite zum Nachweise der Bombaymacis vorgeschlagenen Rkk. auf.

Vf. beschreibt die Unters. des Macispulvers auf mkr. Wege, wobei er die Zusätze von Papuamacis, stärkehaltigen Fälschungsmitteln, Curcuma, Olivenkerne, vor allem Dingen aber diejenigen von wilder Bombaymacis, als des wichtigsten Surrogates, berücksichtigt. Auszüge von Macispulver zur chemischen Unters. bereitet man sich durch 24-stündiges Stehenlassen von 3 g Substanz mit 30 ccm absol. A. u. Filtrieren; bei Ggw. von Curcuma zeigt die Fl. grünliche Fluorescenz. Mit dem Auszuge stellt man die Chromatprobe in der Weise an, dafs 1 ccm desselben mit 3 ccm W. u. 1 ccm $1^0/_0$iger K_2CrO_4-Lsg. zum Sd. erhitzt wird: bei reiner Macis bleibt die Fl. gelb (bei Ggw. von Curcuma wird sie rotgelb), bei Ggw. von Bombaymacis lehmig ockerfarben bis sattbraun. Die Kapillaranalyse zur Identifizierung der Macisfarbstoffe erwies sich nicht als zuverlässig; in einer farbigen Tafel werden die durch Kapillaraufsaugung von Fliefspapier entstandenen Farbentöne bei verschiedenem Gehalt echter Macis an Bombaymacispulver vorgeführt. Besonders charakteristisch dürfte die Barytrk. sein, die den übrigen bisher zum chem. Nachweise von Bombaymacis vorgeschlagenen Rkk. des Farbstoffes wegen gröfserer Schärfe und Sicherheit vorzuziehen ist (vergl. Frühling u. Schulz, Chem.-Ztg. **1886**. 525).

Die Bestimmung des Fettgehaltes der Macis, bezw. des äth. Extraktes, welche man nicht zu identifizieren berechtigt ist, ist ebenfalls als Mittel zur Erkennung einer Verfälschung der echten Macis in Vorschlag gebracht worden. Der Fettgehalt der Papuamacis übertrifft z. B. den der beiden anderen Macisarten weit; mithin läfst sich bei einem dunkelgefärbten Macispulver von sehr hohem Fettgehalt, sonst aber normaler Beschaffenheit auf das Vorhandensein von Papuamacis schliefsen. Letztere enthält 53,4—$55,5^0/_0$ äth. Extrakt, wovon 52—$54^0/_0$ reines Fett; in der Bombaymacis fanden Arnst u. Hart $56,7^0/_0$, Vf. 61,9—$67,1^0/_0$ äth. Extrakt, aber nur 29,6—$34,2^0/_0$ reines Fett. Zur Fettbestimmung soll man 3—4 g des Pulvers zunächst mit PAe. extrahieren, dann trocknen, mit ausgeglühtem Sand verreiben u. (meist 4—5 Stdn.) so lange wieder extrahieren, bis die Extraktionsfl. nach dem Verdunsten keinen wägbaren Rückstand mehr hinterläfst. Um das Fett vom äth. Öl zu entfernen, setzt man dem Extrakt W. zu, verdampft und erhitzt den Rückstand 2 Stdn. lang bei 105° C.

Die Bestimmung des äth. Extraktes ist in gleicher Weise auszuführen. Bei successiver Extraktion mit PAe., Ä. und absol. A. erhält man die reinen Fette der Macissorten einerseits und die ätherlöslichen u. alkohollösl. Harzbestandteile andererseits. — Zur Bestimmung des alkoh. Extraktes soll man nur absol. A. verwenden u. nur die bei 100–105° nicht flüchtigen Extraktivstoffe wägen. Zur Zeit kommt diese Bestimmung kaum mehr in Betracht. Vf. stellt in vier Tabellen die von einigen Autoren u. ihm selbst gefundenen Zahlen zusammen, von denen wir letztere wiedergeben:

A. *Echte Macis:*	Gemahlen	Ohne Bezeichnung	Standart Banda F.	Standart Banda G.	
Gesamttrockenverlust, Proz.	14,71	19,85	16,89	—	17,84
Ätherextrakt, Prozente	23,23	27,88	25,64	—	24,21
Gesamtasche, Prozente	1,984	1,588	1,807	2,891	2,161
Sand, Prozente	0,050	0,049	0,099	0,271	0,136

	„Grus“ (zwei Sorten)		„Java“	„Batavia“	„Penang“
Gesamttrockenverlust, Proz.	—	23,76	23,87	20,11	17,58
Ätherextrakt, Prozente	—	22,88	20,85	20,84	22,81
Gesamtasche, Prozente	2,12	2,862	1,674	1,736	1,719
Sand, Prozente	0,197	0,174	0,049	0,062	0,074

	„Bombay echt“ (drei Sorten)			„Menado“	„Westindische“
Gesamttrockenverlust, Proz.	19,25	15,01	15,33	17,93	16,39
Ätherextrakt, Prozente	26,82	—	—	24,86	—
Gesamtasche, Prozente	2,788	1,760	2,488	2,061	1,704
Sand, Prozente	0,162	0,086	0,149	0,128	0,125

	Separat		Pulver aus dem Kleinhandel		
	I.	II.	rein I.	rein II.	rein III.
Gesamttrockenverlust, Proz.	—	—	—	—	—
Ätherextrakt, Prozente	26,73	—	—	—	—
Gesamtasche, Prozente	2,128	0,123	2,344	2,028	2,121
Sand, Prozente	1,811	0,074	0,097	0,123	0,172

B. *Papua Macis:*	„Macis Schalen“	„Makassar Macis“	„Macis Schalen“		
Gesamttrockenverlust, Proz.	—	—	—	—	—
Ätherextrakt, Prozente	53,44	53,97	54,62	55,55	54,58
Gesamtasche, Prozente	2,517	1,844	1,895	2,069	2,298
Sand, Prozente	0,122	0,076	0,073	0,125	0,220

	C. *Wilde Bombay-Macis:* I.	II.	III.
Gesamttrockenverlust, Prozente	—	—	—
Ätherextrakt, Prozente	62,72	61,90	61,84
Gesamtasche, Prozente	—	1,299	1,232
Sand, Prozente	—	0,150	0,137

Bei successiver Extraktion mit PAe., Ä. und A. wurden erhalten:

Successive Extraktion mit:	Echte Macis „Menado"	Echte Macis „Banda" Separat	Papua Macis a.	Papua Macis b.	Wilde Bombay-Macis a.	Wilde Bombay-Macis b.	Wilde Bombay-Macis c.
PAe. (Fett), Prozente	23,68	22,64	53,23	54,22	34,12	34,20	29,59
Ä. (ätherlösl. Harz), Prozente	1,18	4,09	1,39	0,36	27,78	27,64	87,56
Absol. A. (alkohollösliches Harz) Prozente	3,83	3,95	2,09	1,74	2,58	3,47	3,52

(Arbb. Kais. Ges.-A. **12.** 628—60. Mai.) PROSKAUER.

R. Hefelmann, *Zur Untersuchung der Handelssaccharine.* Mit Rücksicht auf die Mitteilungen von ECKENROTH (**96.** I. 765) u. FAHLBERG macht Vf. einmal darauf aufmerksam, dafs die von ihm angegebene indirekte Bestimmung der p-Säure nur dann Sinn habe, wenn man p-Säure qualitativ nachgewiesen und durch den F. identifiziert habe (**95.** I. 968), und erklärt fernerhin, dafs die Saccharine HEYDEN 500- und 550 mal süfsend von ihm stets als p-Säure frei befunden worden sind. (Pharm. Ztg. **41.** 379. Dresden.) HEFELMANN.

Balland, *Ausbeute des Getreides beim Mahlen.* Die Flach- und Hochmüllerei liefern fast die gleiche Ausbeute, 75%, an backfähigem Mehle. Auch die Römer u. die im 16. u. 18. Jahrhundert benutzten Verff. erzielten etwa die gleiche Ausbeute. Der Fortschritt in der Neuzeit liegt wesentlich in der gröfseren und sicheren Reinigung der Mehle von Unkraut und Fremdkörpern, sowie in der glatten Trennung der verschiedenen Mehlsorten. Die feinsten, nur zu Luxusgebäck verwendeten Mehle zeigen den geringsten Nährwert; am geeignetsten zur Ernährung ist ein Brot, das aus dem Gemisch aller Mehlfraktionen bereitet ist. (Rev. intern falsific. **9.** 94—95.) HEFELMANN.

Fl. Kratschmer, *Gutachten des k. k. Obersten Sanitätsrates über die sanitätspolizeiliche Bedeutung der Verfälschung von Prefshefe.* Die Klagen, die über die Verfälschungen von Prefshefe laut wurden, bezogen sich teils auf Zusätze von Stärke, welche angeblich zum schnelleren Austrocknen und Konservieren der Hefe gemacht werden, und auf Zusätze von Bierprefshefe zu der meist in den Handel kommenden Spiritusprefshefe, welch' erstere billiger als letztere wegen der auf ihr lastenden Steuer ist. Die Bierhefe ist, da sie aus der vergorenen, bereits gehopften Bierwürze stammt, meist mit harzigen Bestandteilen, Bitter- und Farbstoffen verunreinigt und meist auch stark sauer. Allerdings wird sie bei der Prefshefefabrikation durch schwache Sodalsgg. entsäuert und durch wiederholte Waschungen gereinigt. In ungereinigtem Zustande der Spritprefshefe zugemischt, giebt sie dem Gemenge einen widerlichen oder säuerlichen Geschmack, welcher sich dann auf das mit dieser Hefe bereitete Gebäck überträgt. Vf. glaubt auf Grund seiner Erwägungen u. Erhebungen, dafs die Beimengung von Stärkemehl zum Zwecke der Hefe Konservierung unnötig u.

überflüssig, daſs sie demnach als eine Fälschung zu bezeichnen sei. Auf den Umschlägen der Preſshefe soll ausdrücklich angegeben sein, ob deren Inhalt aus reiner Spritpreſshefe oder aus Bierpreſshefe oder aus einer Mischung beider bestehe. Besondere Maſsnahmen bezüglich der Verfälschung der Preſshefe erscheinen vom sanitären Standpunkte derzeit nicht notwendig. (Österr. Sanitätsw. **1895**. Nr. 45; Hyg. Rundsch. **6**. 220—21.) PROSKAUER.

Bernhard Fischer und **A. Beythien**, *Fälschungen in Deutschland.* (Jahresbericht des Untersuchungsamtes der Stadt Breslau.) *Branntwein.* 3 Proben enthielten 0,056—0,1 % Al-Sulfat, das vermutlich behufs Klärung zugesetzt worden war u. dem Branntwein einen unangenehm astringierenden Geschmack erteilte. — *Butter.* 13 % der untersuchten Proben wurden wegen zu hohen Gehaltes an W. oder NaCl oder Vermischung mit Margarine beanstandet. Mit Rücksicht auf das dem Reichstag zur Beratung vorliegende neue Margarinegesetz beleuchten Vff. die Frage Margarine gegen Butter und gelangten dabei zu ähnlichen Schluſsfolgerungen, wie SOXHLET in seiner bekannten Schrift: „Über Margarine". 1. Die Margarinefabrikation ist in verhältnismäſsig wenig Händen konzentriert, wird mit der ganzen Intelligenz erfahrener Techniker betrieben, und ihre Prodd. werden durch die gewiegtesten Kaufleute in den Verkehr gebracht. 2. Die durch ihre Güte ausgezeichnete Zentrifugenbutter läuft keine Gefahr, durch die Margarine verdrängt zu werden. Dagegen ist die Beseitigung der ganzen Kleinproduktion der Butter durch möglichste Ausdehnung der Molkereigenossenschaften und durch zweckmäſsige Marktkontrolle, die den Deklarationszwang für bestimmte Kategorien von Butter (Tisch-, Koch-, Backbutter) fordert, zu erstreben. Nach Art der süddeutschen Butterbereitung wäre es vorteilhaft, an Stelle der in Norddeutschland üblichen Herstellung von Dauerbutter, wasserfreies Butterfett (Schmalzbutter, Butterschmalz) zu bereiten für den Winterkonsum zu Koch- und Backzwecken. (Diese Schmalzbutter würde dann mit der Schmelzmargarine in Konkurrenz treten müssen. D. Ref.) Im hohen Grade wünschenswert erscheint die endgiltige Entscheidung der Frage, ob die Butter vor der Margarine in physiologischer Beziehung Vorteile besitzt, und endlich wäre die Frage zu erörtern, ob es möglich wäre, Butter so zu konservieren, daſs dieselbe auch längere Zeit ohne Qualitätsverminderung aufbewahrt werden könnte. — *Käse.* Margarinekäse, welcher nicht als solcher deklariert worden war, wurde einige Male angetroffen. Vff. extrahieren 50 g des mit 75 g Bimssteinpulver zerriebenen und 2—3 Stunden bei 100° getrockneten Käses mit Ä., verdunsten den Ä., trocknen, filtrieren das Fett und untersuchen dasselbe nach den bekannten Verff. — *Schweineschmalz.* Gemische von Schweinefett mit anderen Fetten und Pflanzenölen wurden nicht beobachtet. — *Milch.* Das Breslauer Untersuchungsamt nimmt als niedrigste Grenze für den Fettgehalt 2,8 % an. Der normale Fettgehalt der in der Breslauer Gegend produzierten Milch beträgt ca. 3 %. Eine Verordnung des Reichskanzlers aus dem Jahre 1882 fordert dagegen von einer Handelsmilch nur einen Mindestgehalt von 2,4 % Fett. Angesichts dieser Widersprüche plaidiert Vf. für den Erlaſs eines örtlichen Milchregulativs in Breslau. Die GERBER'sche Fettbestimmungsmethode lieferte im Mittel 0,07 % mehr als SOXHLET's aräometrisches und 0,04 % mehr als das gewichtsanalytische Verf. GERBER's Verf. würde vielleicht noch an Genauigkeit gewinnen, wenn man die in Arbeit zu nehmende Milchmenge auf das Zwei- oder Dreifache erhöhte. (Forts. folgt.) (Rev. intern. falsific. **9**. 73—74.) HEFELMANN.

Van Hamel Roos und **Harmens**, *Fälschungen in Ägypten.* Wein und Butter unterliegen nach dem Messagiere Egiziano häufig der Verfälschung. Es wird ein Untersuchungsamt gefordert, das sowohl dem Händler wie auch dem Konsumenten gratis Nahrungs- und Genuſsmittel begutachtet. Vff. empfehlen, daſs man sich die holländischen Einrichtungen zum Muster nehme. (Rev. intern. falsific. **9**. 76.) HEFELMANN.

C. Lévêque, *Fälschungen in Frankreich. Über Feigenweine.* Feigenwein wird mit Hilfe von Fuchsin und anderen Stoffen fabrikmäſsig geschönt und in groſsen Mengen von Algier aus als Traubenwein in den Handel gebracht. (Rev. intern. falsific. **9**. 77.) HEFELMANN.

Violette, *Künstlich gefärbtes Brot.* Hafermehl pflegt in Frankreich um so mehr geschätzt zu werden, je weniger gelb es ist. Um dasselbe zu entfärben setzt man neuerdings Anilinblau zu. Man erkennt dasselbe leicht, wenn man auf einen flachen Teller eine dünne Wasserschicht gieſst, darauf Filtrierpapier legt und das Mehl aufstreut. Man bemerkt dann schwarze Pünktchen, welche sich bald mit einem deutlich blauen Hof umgeben. (Rev. intern. falsific. **9**. 77—78.) HEFELMANN.

Alpenbutter. Als solche hatte man ein mit Safran oder Curcuma gefärbtes Gemisch von 50% bayrischer Butter, 35% Schweinefett und 15% Rindsfett verkauft. Ein anderer Händler hatte Rindsfett mit einer Butterhülle umgeben, ein dritter Rindsfett als Butter verkauft, das mit Safran gelb gefärbt worden war. (Rev. intern. falsific. **9**. 78.) HEFELMANN.

A. Lam, *Fälschungen in Holland.* (1895er Jahresbericht des Untersuchungsamts zu Rotterdam.) (Forts. v. **96**. I. 937.) *Zuckerwaren.* Einige Proben zeigten Spuren von Cu und Zn. „Bastardzucker“ war mit 4,5% Kartoffelstärke versetzt. Sogen. Boerhave Kandiszucker (Karamelzucker) bestand aus Gemischen von weiſsem Kandiszucker und Tierkohle. — *Lakritzensaft* enthielt 30 mg Cu pro 100 g. *Brusthonig* erwies sich als fast reine Glykose. — *Butter.* Solche aus Milch im Laboratorium hergestellt, zeigte D^{100}. 0,866—0,868; REICHERT-MEISSL-WOLLNY'sche Zahl 21,5—29,1 und Verseifungszahl 216,2—228. Fälschungen durch fremde Fette wurden häufig, solche durch W. seltener beobachtet. *Rindsfett* zeigte eine Blaufärbung unbekannter Natur, die vielleicht durch eine FeO-Verb. hervorgerufen worden war, jedenfalls nicht von Bakterien herrührte. — *Speiseöl* enthielt 9,5% Mineralöl. — *Kakao.* Puderkakao war oft mit Mehl und fremden Fetten verfälscht; weniger dagegen Schokolade. — *Kochsalz.* Gute Handelsware zeigte 88% NaCl, verfälschte Proben bis 13,7% Na_2SO_4 in der Trockensubstanz. — *Hefe.* Zusätze von Kartoffelstärke u. Gips (11%) wurden beanstandet. — *Backpulver.* Zus.: 25% $Al_2(SO_4)_3$, 34% Na_2CO_3, 10% $(NH_4)HCO_3$ und $NaHSO_4$ oder Na_2SO_4. — *Künstliche Mineralwässer* waren Cu-haltig. — *Himbeersaft* enthielt As. Vf. nimmt an, daſs As aus dem S stamme, den man zur Vertreibung der Luft aus der Flasche benutzt hatte. — *Meatpreserve.* Unreine Calciumdisulfitlsg. — *Spirituosen.* Vf. giebt die Analysen von vier Proben Kognak u. zehn Proben Genievre; die Unters. geschah nach dem MANSFELD'schen Gange. (Rev. intern. falsific. **9**. 81—86.) HEFELMANN.

Künstliches Eiweiſs und Eigelb, *Crostase.* Nach amerikanischen Quellen besteht die Crostase aus einer Verb., welche die bemerkenswerte Eigenschaft besitzt, unter dem Einfluſs der Wärme fest zu werden u. bei Wärmegraden unter 0° wieder in den flüssigen Zustand zurückzukehren. Man erhält die Crostase durch Vermischen gleicher Teile Phenol, Campher u. Saponin unter Zusatz einer sehr geringen Menge Terpentinöl. Das Gegenstück zu dieser Art Eiweiſs ist das künstliche Eigelb, wird durch Verreiben von Caseïn, Molken, Kleber etc., die vorher durch ein Alkali neutralisiert worden sind, mit einem Gemisch von pflanzlichem und tierischem Öl dargestellt. Von Ölen sind verwendbar: Ricinusöl, Baumwollsamenöl, Oliven-, Sesamöl, Fischöl, Oleïn, Oleomargarin, Sulfoleate, Cholesterine (z. B. in Form von Lanolin). Dieses Eigelbsurrogat wird mit Borax, H_3BO_3 oder Phenol konserviert und ist zu technischen Zwecken gut verwendbar. (Rev. intern. falsific. **9**. 96—97.) HEFELM.

Agrikulturchemie.

Pagnoul, *Neue Untersuchungen über die Umwandlungen des Stickstoffs im Boden.* Vf. stellte, um die Aufhebung der Salpeterbildung durch CS_2 und den von Wagner behaupteten zerstörenden Einfluſs des frischen Stallmistes auf Salpeter zu prüfen, folgende Verss. an. 12 Gefäſse von 25 l Inhalt wurden mit gleicher Erde gefüllt und mit 20 g Superphosphat und 20 g KCl gedüngt. Zwei Gefäſse erhielten auſserdem je 30 g Chilesalpeter; zwei andere je 30 g Chilesalpeter und 500 g Pferdemist; zwei andere je 30 g Chilesalpeter, 500 g Pferdemist und 50 ccm CS_2; zwei andere je 25 g schwefelsaures Ammoniak; zwei andere je 25 g schwefelsaures Ammoniak und 500 g Pferdemist; die letzten zwei je 25 g schwefelsaures Ammoniak, 500 g Pferdemist und 50 ccm CS_2. In jeder Gruppe blieb ein Gefäſs zunächst sechs Wochen lang kahl, wurde dann mit Rasen besät, der nach weiteren vier, bezw. acht Wochen geschnitten wurde. Das andere Gefäſs wurde nach 14 Tagen mit weiſsem Senf bestellt, der einen Monat später geerntet wurde. Von der dritten Woche an wurden zeitweilig Erdproben aus jedem Gefäſs entnommen und auf den Gehalt an den verschiedenen Stickstoffverbb. untersucht. Vf. kommt zu dem Schluſs, daſs der Pferdemist keine Zers. des Salpeters bewirkt hat, und der CS_2 in beiden Fällen die Salpeterbildung nur einige Zeit hemmte. (Ann. agron. **21**. 497; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 293—94. Mai. [Referent Höft.].) Haefcke.

Raoul Bouilhac, *Über die Kultivierung des Heidebodens der Dordogne.* Der Boden ergab bei der Analyse 0,07% N; 0,02% P_2O_5; 0,06% K_2O; 0,001—0,004% CaO und bis zu 0,17% Humussäuren. Die Oberfläche besteht aus einer Sandschicht von etwa 50 cm Stärke, welche auf einer undurchlässigen Thonschicht ruht. Der Untergrund enthielt 0,052% N; 0,022% P_2O_5; 0,18 K_2O und CaO wie die oberste Schicht. Zwei gleiche Flächen erhielten pro Hektar 2000 kg Thomasmehl und die eine derselben auſserdem 2000 kg CaO. Die darauf gesäten Wicken lieferten gleiche Ernteerträge. Die starke Thomasmehldüngung hatte also genügt, um dem Kalkmangel abzuhelfen. Von zwei anderen gleichzeitig mit Wicken bestellten Flächen erhielt die eine Kalidüngung in Gestalt von 2000 kg Asche pro Hektar, die andere keine. Die Kalidüngung blieb ohne Wirkung; offenbar genügte der beträchtliche Kaligehalt des Untergrundes dem Bedürfnis. Von vier weiteren mit Wicken bestellten Flächen hatten zwei je 2000 kg Thomasmehl pro Hektar erhalten, die anderen nicht. Je eine gedüngte und eine ungedüngte Fläche waren mit Erde von einem Wickenfelde geimpft. Die ungedüngten Pflanzen verkümmerten und gingen bald ein. Die anderen Ernten waren fast gleich. Die Pflanzen entwickelten sich normal. Auch die nicht geimpfte Fläche trug Pflanzen mit Wurzelknöllchen; Vf. nimmt an, daſs die Knöllchenbakterien mit dem Samen in den Boden gelangt seien. Man kann also durch Gründüngungsleguminosen nach Thomasmehl (eventuell Impfung) diese öden Flächen kultivieren. (Ann. agron. **21**. 509; Bied. Centr.-Bl. **25**. 294—95. Mai. [Referent Höft.].) Haefcke.

Amund Helland, *Der Boden in Romsdals Amt in Norwegen.* Die ausführliche Arbeit ist eine wesentlich statistische Zusammenstellung sämtlicher Faktoren, welche für den Landesteil von geographischer oder wirtschaftlicher Bedeutung sind. Im Urgebirge treten auf: Gneiſs, Marmor u. Kalksteine, Eklogit u. Olivinstein. Der kultivierte Boden besteht wesentlich aus transportiertem Detritus. Von dem 14 989,61 qkm umfassenden Gesamtareal sind 4% = 651 qkm bebaut, u. zwar 114 qkm als Ackerboden, 73 qkm als künstl. Wiese u. 464 qkm als natürl. Wiese. Es sind jedoch noch weitere 397, bezw. 560 qkm als kultivierbar zu bezeichnen. Die durchschnittlichen Ernteerträge pro Hektar sind von 1886—1890 in diesem Landesteil gröſser, als die Durch-

schnittserträge für das ganze Reich, was durch gute Düngung der relativ kleinen Ackerstücke mit tierischem Dünger, Fischabfällen und Tangarten zu erklären ist. Von den 2479 qkm = 16,6% des ganzen Areals, die mit Wald bestanden sind, tragen 835 qkm = 5,6% Nadelholz und 1644 qkm = 11,0% Laubholz, besonders Birken und Alnusarten. 400—500 qkm sind von Moorboden bedeckt. Das ganze Gebiet wird in starkem Maße durch Fjorde gegliedert; mehr als 8000 größere und kleinere Inseln liegen längs der Küste und gehören zu dem Amt. Die höchsten Gipfel erreichen 2000 m über dem Meeresspiegel. (Norges geologiske Undersögelse 1896. I—CCII u. 1—625. Christiania; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 295—97. Mai. [Referent John Sebelien.]) Haefcke.

Pfeiffer und **Hansen**, *Über die Verluste, welche die Fäkalien unter dem Einfluſs verschiedener Zusatzmittel erleiden.* Vff. lieſsen in gut gereinigten, mit verschlieſsbaren, durchlochten Deckeln versehenen Fässern über 7 Monate lang folgendes Material stehen: I. 20 kg unvermischte Fäkalien; II. 25 kg Fäkalien +116 kg Erde; III. 29 kg Torffäkalien (ca. 8 kg Torfstreu enthaltend); IV. 28,6 kg Torffäkalien +2,4 kg Superphosphatgips; V. 29 kg Torffäkalien +2,0 kg Kainit. Faſs I und II zeigten nach dem Lagern einen starken, widerlichen Geruch; die drei letzten nicht. Der Inhalt aller Fässer, mit Ausnahme von II, wurde analysiert auf Trockengehalt, Asche, organische Substanz, Gesamtstickstoff, Ammoniakstickstoff, Phosphors. Die erhaltenen Resultate werden in Tabellen mitgeteilt u. in der Originalarbeit graphisch dargestellt. Der Torf hatte auf die Konservierung des N sehr günstig gewirkt, desgleichen auf die der organischen Substanz. Superphosphatgipszusatz hatte diese günstige Wirkung des Torfes noch etwas erhöht. Weniger günstig hatte die bei dem Versuch angewandte Kainitmenge gewirkt, wahrscheinlich, weil sie nicht ausreichte. Vff. schlieſsen aus ihren Verss., daſs unter den gewählten Versuchsbedingungen, von denen die Vermeidung stärkeren Austrocknens der Dungmassen hervorzuheben ist, die Vermischung der frischen Fäkalien mit Torfstreu genügt hat, um erheblichen Verlusten an organischer Substanz und N vorzubeugen. — Im Anschluſs an diese Verss. stellten Vff. auf dem Zwätzener Versuchsfelde (auf tiefgründigem, kalkreichem, mildem Lehmboden) einen Rübendüngungsversuch an mit Torffäkalien u. Stallmist. Drei Parzellen von je 1 a Gröſse erhielten I. keine Düngung, II. 340 kg Torffäkalien, III. 600 kg Stallmist. II. und III. erhielten gleiche Stickstoffmengen. Bei der Ernte zeigte sich, daſs die Torffäkalien dem Stallmist gegenüber eine nicht unbedeutende Mehrproduktion erzielt hatten. Vff. begründen diese Überlegenheit mit dem relativ gröſseren Reichtum der Torffäkalien an leicht zersetzlichen Harnstickstoffverbb. (Mitteilungen d. Deutschen Landw.-Gesellsch. **1894**. 14; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 224—28. April. [Referent J. H. Vogel.]) Haefcke.

E. Henry, *Über die Waldstreu.* Vf. sammelte auf Parzellen von etwa 10 qm sämtliche org. Substanz, welche noch nicht vollkommen zu Humus zers. war, einschlieſslich Mosen, Flechten und Pilzen, jedoch unter Ausschluſs von phanerogamen Pflanzen, trocknete bei 100—110° und wog die M. In Buchenniederwald unter Hochwald auf Kalkboden wurde in dieser Weise die Streudecke auf Schlägen von 1, 6, 10, 20, 30 Jahren Alter bestimmt. Die Gesamtmasse betrug 2122, 4432, 5687, 5170 und 5520 kg pro Hektar. In einem Walde mit thonigem Boden und vorherrschendem Eichenbestande betrug die Gesamtmasse der Streudecke auf einem 20 Jahre alten Schlage 4633 kg, wovon 2801 auf Blätter, Früchte, Moos etc. und 1832 kg auf Zweige entfielen. Zur Feststellung der chemischen Zus. wurden Blätter und Holz getrennt verascht, gewogen und analysiert. Für die vorgenannten 20-jährigen Schläge auf Kalk, bezw. Thonboden ergaben sich folgende Zahlen:

A. Kalkboden:

	Reinasche. Kilogramme	P_2O_5. Kilogramme	K_2O. Kilogramme	CaO. Kilogramme
Blätter	497	20,5	14,3	154
Holz	45	2,3	1,1	28
	542	22,8	15,4	182

B. Thonboden.

	Reinasche. Kilogramme	P_2O_5. Kilogramme	K_2O. Kilogramme	CaO. Kilogramme
Blätter	424	24,9	29,3	86,7
Holz	45	2,3	1,1	28,0
	469	27,2	30,4	114,7

P_2O_5 kostet zur Zeit in Frankreich 0,60 fr. pro kg; K_2O 0,40 fr. Danach berechnet Vf. den Wert dieser beiden Stoffe bei A auf 20 fr., bei B auf etwa 30 fr. Berechnet man dazu das 1 % in den Blättern enthaltenen N mit 1,25 fr. pro kg, so ergiebt sich für die Streu des obigen Schlages auf Kalkboden pro Hektar ein Gesamtdüngewert von etwa 74 fr. (gleich dem von 6000 kg Stallmist). (Journal d'Agriculture pratique. **1896**. 14—19; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 231—32. April. [Referent Richter]). Haefcke.

Alex Hébert und **G. Truffaut**, *Physiologische Untersuchung von persischen Cyclamen.* Vff. haben untersucht, ob in reichem Boden und bei reichlicher Düngung mehr Blüten erzeugt werden, als bei armem Boden. Es ergab sich, dafs durch die Düngung eine beträchtliche Vermehrung des Gewichts der Pflanzen erzielt wurde, und zwar ungefähr im reichen Boden doppelt soviel als gewöhnlich. Die chemische Untersuchung, deren Resultate in mehreren Tabellen mitgeteilt werden, ergab, dafs in der Zus. der verschiedenen Organe und in der relativen Menge der verschiedenen Elemente wesentliche Differenzen nicht konstatiert werden konnten. In beiden Fällen zeichneten sich die Cyclamen durch den geringen Gehalt an Phosphorsäure und den relativ grofsen Gehalt an Natron aus. Die Gewichtsvermehrung war nur bei den Blättern zu konstatieren, das Gewicht und die Anzahl der Blüten hatten sich durch die Düngung proportional vermindert. Die folgende Tabelle giebt die Menge der verschiedenen Organe bei den in einem reichen und einem mageren Boden kultivierten Cyclamen an:

	Magerer Boden.	Reicher Boden.
Blüten	7,64 %.	1,96 %.
Blätter	24,54 %.	34,32 %.
Stiele	42,87 %.	39,22 %.
Wurzeln	24,95 %.	24,50 %.

Aus der vorstehenden Unters. ergiebt sich also, dafs die in der Grofskultur gewöhnlich angewandten Methoden zur Erzeugung von Blüten nicht immer den gewünschten Erfolg haben. (C. r. de l'Acad. des sciences **122**. 1212—15. [26/5.*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 850—55. 5/7.) Hesse.

Fr. Wagner, *Hopfendüngungsversuche.* Das Nährstoffbedürfnis des Hopfens ist ein relativ hohes; nach Klein entnimmt eine Pflanze dem Boden 28,26 g N,

23,55 g K_2O und 10,25 g P_2O_5. Vf. berechnet aus diesen Zahlen eine Stallmistdüngung von 400—600 Ctr. pro Hektar. Auf Veranlassung des Deutschen Hopfenbauvereins wurde 1895 eine Reihe von Düngungsverss. angestellt, welche zeigen sollte, ob es rationell ist, den in den angegebenen Quantitäten nicht immer vorhandenen Stallmist unter Umständen durch Kunstdünger zu ersetzen. Es wurden je 200 Stöcke in üblicher Weise mit Stallmist, und zum Vergleich weitere 200 Pflanzen pro Stock mit 100 g 20%igem Superphosphat, 20 g Chilesalpeter und 80 g schwefels. Kali gedüngt. Die Ergebnisse der an 6 Orten ausgeführten Versuche werden in der Arbeit eingehend mitgeteilt. Dieselben zeigen, daſs unter zusagenden Umständen eine Düngung des Hopfens mit Kunstdünger sicher als empfehlenswert bezeichnet werden kann. Es wurden durch Kunstdünger mindestens die gleichen, meist aber erheblich höhere, zwischen 3,6 bis 34,4 % schwankende Ertragssteigerungen bewirkt. (Wochenblatt d. landw. Ver. f. Bayern **1896**. 84—86. Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 228—29. April. [Referent Hess]). Haefcke.

R. Otto, *Ein vergleichender Düngungsversuch mit reinen Pflanzennährsalzen bei Kohlarten.* Die Versuchsanordnung war dieselbe wie die bei dem früher ausgeführten vergleichenden Düngungsversuch zu Kolhrabi und Sommer-Endivien-Salat **96**. I. 663); desgleichen die Zus. der angewandten Düngemittel. Die neuen Versuche wurden ausgeführt mit 1. Neuem Kraut. 2. Dreibrunner Rotkohl und 3. Erfurter halbhohem Rosenkohl. In allen Fällen ergaben die gedüngten Parzellen an Ertrag ein Mehrfaches von dem der ungedüngten. (Gartenflora **1896**. 66—72; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 230—31. April. [Referent Hess].) Haefcke.

J. Moritz, *Beobachtungen u. Versuche betreffend die Reblaus, Phylloxera vastatrix Pl., und deren Bekämpfung.* Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der früheren Unters. des Vf.'s (**93**. II. 604) und enthält „besondere Beobachtungen, welche sich auf das biologische Verhalten der Reblaus beziehen“, ferner „allgemeine, die Morphologie u. die Lebensweise derselben betreffenden Beobachtungen“. Die Verss. über den Einfluſs des CS_2 auf das Leben der Phylloxera bei Temperaturen unter 20° C. haben ergeben, daſs unter dieser Bedingung die tödliche Wirkung von CS_2 sowohl auf die Läuse, als auch auf deren Eier bedeutend verzögert wird. Eine mehrstündige Einw. von CS_2 ist erforderlich, um unter diesen Umständen alles Insektenleben zu vernichten. (Arb. Kais. Ges.-A. **12**. 661—85. Mai.) Proskauer.

Sanson und **Paul Gay**, *Nährwert der Roſskastanie.* Verss. an Schafen lehrten, daſs den Roſskastanien eine mehr als dreifache Nährkraft zukommt, als den Futterrüben. Gleich günstige Resultate ergaben Fütterungsverss. bei Rindvieh. 1. Kühe nahmen bis zu 5 kg pro Tag vollständig an. 2. Roſskastanien übten keinen schädlichen Einfluſs auf die Qualität der Milch aus. 3. Kühe, welche an Stelle von 15 kg Futterrüben 5 kg Roſskastanien bekamen, muſsten andere sehr wasserreiche Nahrung auſserdem erhalten, um nicht weniger Milch zu liefern. Gekochte Roſskastanien sind den rohen vorzuziehen. (Rev. intern. falsific. **9**. 96.) Hefelmann.

Phelps und Woods. *Verdauungsversuche an Schafen.* Vff. stellten die Verdaulichkeit verschiedener Futterrationen an Hammeln fest. Im Anschluſs an diese Versuche wurde die Verbrennungswärme der benutzten Futterstoffe und der Fäces mit Hilfe einer kalorimetrischen Bombe bestimmt, um einige Anhaltspunkte über die potentielle Energie oder den Brennwert der verdauten Stoffmengen zu bekommen. Die Resultate der Versuche werden in übersichtlichen Tabellen mitgeteilt. (Seventh annual report of the Storrs Agric. Experim. Stat. **1894**. 107—22. Connecticut; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 305—9. Mai. [Referent Seyfert].) Haefcke.

Analytische Chemie.

Joseph Barnes, *Über die Darstellung von Wasser, welches von Ammoniak frei ist.* Freies Chlor oder Brom und noch schneller Kaliumhypobromit zerstören sehr schnell jede Spur Ammoniak im Wasser. Um das W. für die kolorimetrische Unters. mit NESSLER's Reagens benutzen zu können, mufs das Hypobromit durch Jodkalium zerstört werden. Man läßt etwas Bromdampf in ein mit 1—2 Litern gewöhnlichen destillierten Wassers gefülltes Gefäfs strömen, schüttelt, setzt einige Tropfen konz. Natronlauge zu, schüttelt, giebt etwas Jodkaliumlsg. hinzu u. erhält so eine ammoniakfreie Fl., die direkt für die kolorimetrische Ammoniakbestimmung benutzt werden kann. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 254—55. 30/4. Manchester Section [10/4*.].)
BODLÄNDER.

Charles A. Kohn, *Eine modifizierte Form von Schrötter's Apparat zur Bestimmung des Kohlensäureanhydrids* (Fig. 8.) Im SCHRÖTTER'schen Apparat und in der von CHRISTOMANOS (**94**. II. 956) angegebenen Modifikation des BUNSEN'schen

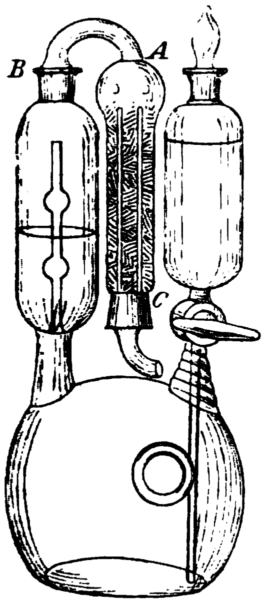


Fig. 8.

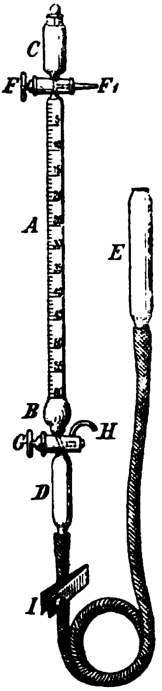


Fig. 9.

Apparates fehlt eine Vorrichtung zur Absorption von Chlorwasserstoff, der bei der Zers. der Carbonate durch Salzsäure entweicht. Der Vf. schlägt den App. Fig. 8 vor. Die Kohlens. wird in dem Rohr *B* durch konz. Schwefels. getrocknet und in dem Rohr *A*, welches mit Bimsstein gefüllt ist, der mit wasserfreiem Kupfersulfat imprägniert ist, von Salzsäure befreit. Der Stopfen *C* fällt nicht herunter, wenn er gut gefettet ist, kann aber auch durch Platindraht festgehalten werden. Der App. wiegt mit voller Beschickung 58—60 g. Er wird von J. TOWERS in Widnes fabriziert. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 248. 30/4. Liverpool [1/4*.].) BODLÄNDER.

L. L. de Koninck, *Eine neue Gasbürette.* Der App. besteht aus der eigentlichen Bürette *AB* (Fig. 9), die in dem oberen Teile *A* von 0—60 ccm in $^1/_{10}$-Grade geteilt ist. Der untere schwach kugelig erweiterte Teil *B* faſst ca. 20 ccm, so daſs der ganze Inhalt der Bürette ca. 80 ccm beträgt. Durch den Zweiweghahn *F* kann man die Bürette durch F_1 mit dem Gasbehälter, resp. der Atmosphäre oder mit dem Becher *C* in Verbindung setzen. Letzterer — von 20—30 ccm Inhalt — besitzt einen hohlen Stopfen, dessen Schliff eine Öffnung besitzt, welche bei geeigneter Drehung mit einer ähnlichen Öffnung im Halse korrespondiert. Der Hahn *G* ermöglicht, den Behälter *D* von ca. 40 ccm Inhalt sowohl mit der Bürette, als auch mit der gebogenen Röhre *H* in Verbindung zu setzen. Der durch Quetschhahn *I* verschlieſsbare Kautschukschlauch vermittelt die Verbindung mit der Niveauröhre *E* vom Inhalt 120 ccm. Vor der Füllung mit dem zu analysierenden Gasgemenge wird die Bürette vollständig durch Heben von *E* mit Quecksilber gefüllt, worauf man das zu analysierende Gas durch F_1 eintreten läſst und in der üblichen Weise durch Komprimieren etc. auf das gewünschte Volum einstellt. Zur Erklärung der Anwendungsweise sei die Bestimmung von Kohlens. gewählt. Der Becher *C* wird mit Kalilauge gefüllt, worauf man das Quecksilber durch Senken der Niveauröhre langsam aus der Bürette austreten läſst, bis dasselbe gerade noch die Hahnbohrung in *G* erfüllt. Man läſst dann die Kalilauge eintreten, schlieſst Hahn und Stopfen u. bewirkt die Absorption durch Neigen des App., worauf ein etwaiger Überschuſs des Absorptionsmittels in *C* durch F_1 entfernt wird. Man spült dann *C* mit reinem W. nach. Vor der Ablesung des rückständigen Volums wird die Kalilauge aus der Bürette entfernt. Zu diesem Zweck senkt man die Niveauröhre und setzt bei geschlossenem Quetschhahn den Behälter *D* in Verbindung mit der Bürette; dann öffnet man den Quetschhahn, bis die Kalilauge ganz in den Behälter übergegangen ist, schlieſst den Hahn u. den Quetschhahn, hebt die Niveauröhre und verbindet nunmehr den Behälter mit der Röhre *H*, aus welcher die Kalilauge ausflieſst; man spült dann die Bürette mehrmals mit W. nach u. läſst dann das Quecksilber wieder eintreten, indem man den Hahn schlieſst, wenn dasselbe in der Bürette u. der Niveauröhre genau auf demselben Niveau steht. Man geht dann zur Absorption des zweiten etc. Bestandteiles über (Äthylen, Sauerstoff etc.). Auch als Nitrometer u. für Explosionsanalysen kann die Bürette dienen. (Chem.-Ztg. **20**. 405—6. 20/5. Lüttich. Inst. f. analyt. Chem. d. Univ.) Meyer.

A. R. Leeds, *Normalprismen für Wasseranalyse und die Bestimmung der Farbe von Trinkwässern.* Vf. bespricht zunächst die Übelstände der kolorimetrischen NH_3-Bestimmung mittels Nessler's Reagens und kündigt für diese Bestimmung ein neues, mit gefärbten Glaskeilen als Vergleichsskala versehenes Kolorimeter an. Für die Bewertung der Wasserfärbung empfiehlt er als einheitliches Maſs Beobachtung in einer 200 mm starken Schicht und Benutzung des vorstehend angekündigten Glaskeiles, welcher auch für diese Zwecke auf Grund der kolorimetrischen NH_3-Färbung mit Nessler's Reagens graduiert ist. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 484—90. Juni [16/5.].) Schmitz-Dumont.

A. Seelig, *Eine Methode zum Nachweis lokaler Zuckerausscheidung in den Organen, speziell in den Nieren.* Vf. wendet die Phenylhydrazinzuckerprobe zum mikrochemischen Nachweis von Zucker mit Erfolg an, indem er die zerschnittenen Organe in die heiſse wss. Lsg. von essigsaurem Phenylhydrazin einträgt und darin 20 Min. verweilen läſst. Da das Glucosazon in A. löslich ist, wird zum Härten nicht dieser, sondern 10%ig. Formolsg. benutzt. Die so gehärteten Stücke werden dann gefroren geschnitten. Auf diese Weise gelang es, bei Kaninchen, bei welchen durch subkutane Injektion von Phloridzin Glucosurie erzeugt war, Zucker in der Niere nachzuweisen. Die Nadeln des Glucosazons waren hauptsächlich in den interstitiellen Räumen zwischen den Harnkanälchen, viel spärlicher in den Glomeruluskapseln zu beobachten,

während die Lumina der Harnkanälchen fast durchgängig frei davon waren. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 156—58. 2/6. Königsberg i. Pr. Med. Universitätspoliklinik.) SIEGFRIED.

H. Quinke, *Über direkte Eisenreaktion in tierischen Geweben.* Von den beiden meist verwendeten Verff., Überführung des Eisens beim mikroskopischen Nachweis durch Ferrocyankalium in Berlinerblau und durch Schwefelammonium in Schwefeleisen, giebt Vf. der letzteren den Vorzug. Bei diesem sollen die Organstücke oder Schnitte in die Lsg. von gelbem, Polysulfide enthaltendem Schwefelammonium gelegt werden und nach kurzem Abspülen mit Wasser in Glycerin übergeführt werden, um Oxydation des Eisens durch atmosphärischen Sauerstoff zu vermeiden. — Bei der Berlinerblaureaktion ist Vorsicht anzuwenden, da leicht aus dem Ferrocyankalium durch Einw. von Mineralss. Berlinerblau entsteht. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 183—90. 2/6. Kiel.) SIEGFRIED.

P. Jannasch und **H. Lehnert**, *Über die Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden durch Glühen derselben in einem Sauerstoffstrome und Auffangen der flüchtigen Oxyde in Wasserstoffsuperoxyd. V. Abhandlung.* Die guten Resultate, welche früher mit dieser Methode bei Pyrit, Zinkblende, Kupferkies, Antimonit, Realgar, Auripigment und Molybdänglanz erhalten worden waren, veranlafsten Vff. zur weiteren Ausdehnung derselben auf das Quecksilbersulfid und das Zinnsulfür. Die neuerdings benutzte Vorrichtung (vergl. **94**. II. 303 u. **95**. II. 546) besteht aus einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer nebst Trockenflasche und Natronkalkrohr, dem sich der Verbrennungsapparat anschliefst, in Verbindung mit den Absorptionsgefäfsen, bestehend aus einer zweifach tubulierten Kugelvorlage, zwei Peligotröhren und am Schlufs einem grofsen Erlenmeyerkolben, der mit 3—4$^0/_0$ig. Wasserstoffsuperoxyd gefüllt ist.

1. Natürlicher Zinnober. Angewendet werden 0,5—0,75 g. Man erhitzt mit einem Flachbrenner. Der Zinnober verbrennt, und die Bestandteile destillieren leicht über. Man verjagt dann das im Knierohr und der Einschliffpartie haften gebliebene Quecksilber, läfst im Gasstrom erkalten u. dampft die Vorlageflüssigkeiten, nachdem man das das sublimierte Quecksilber enthaltende Kugelrohr mit Salpeters. gereinigt hat, ein, setzt zur vollständigen Lsg. des Quecksilbers Königswasser und rauchende Salpeters. hinzu, trocknet vollständig ein, nimmt mit W. und verd. HCl auf, fällt die Schwefels., entfernt aus dem Filtrat den Überschufs von Chlorbarium und fällt schliefslich das Quecksilber als Sulfid. Weitere Angaben beziehen sich auf die gleichzeitige Bestimmung von beigemengten Verunreinigungen, SiO_2, Fe, C etc. Gerade in solchen Fällen bietet die Verbrennungsmethode entschiedene Vorteile gegenüber jedem Lösungsverfahren.

2. Analyse von käuflichem, krystallisiertem Zinnsulfür. Das Zinnsulfür verbrennt ebenfalls leicht unter lebhaften Erglühungserscheinungen. Die gebildete Zinnsäure kann direkt im App. gewogen werden. (Z. Anorg. Ch. **12**. 129 bis 131. 9/5. [27/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

A. W. Peirce, *Selenbestimmung.* Der Vf. verwendet statt der gebräuchlichen schwefligen S. Jodkali zur Reduktion und erhält befriedigende Resultate, wenn er vor dem Zusatz des letzteren und der Salzs. reichlich (bis 400 ccm) verdünnt. Ohne diese Verdünnung lassen sich nur Mengen von höchstens 0,1 g Selen bestimmen, bei Ggw. von gröfseren Quantitäten wird die Masse teigig, nicht wasch- und filtrierbar. Letzterer Übelstand wird zwar durch Verwendung eines beträchtlichen Überschusses von Jodkali vermieden, doch erhält man dann — wohl infolge von eingeschlossenem Jodkali — stets zu hohe Resultate. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **1**. 416—18. 13/6. Yale College.) HAZARD.

Otto Förster, *Waschapparat für die Salpeterstickstoffbestimmung nach G. Kühn.* Der von KJELDAHL angegebene, zur Zurückhaltung von mitgerissenen Laugeteilchen dienende Waschapparat hat den Übelstand, daſs die in ihm sich ansammelnde Wassermenge im Verlaufe der Destillation beständig zunimmt, so daſs, falls man die Destillation nicht von Zeit zu Zeit unterbricht, um das Wasser wieder in den Destillationskolben treten zu lassen, dasselbe in die Vorlage übersteigen würde. Speziell für die Bestimmung des Salpetersäurestickstoffs nach KÜHN ist der Apparat ganz unentbehrlich, wird aber nach Angabe des Vf.'s für diesen Zweck vorteilhaft in der Weise abgeändert, daſs man das Waschwasser des Waschapparates mit dem Inhalte des Kochkolbens durch eine Röhre *b* (s. Fig. 10) in Verb. setzt, welche, den Boden des letzteren nahe berührend, unter keinem Dampfdruck steht u. das an ihrer oberen Mündung sich ansammelnde W. dem Kochkolben nach u. nach wieder zuführt. Der Wasserdampf nimmt seinen Weg durch das unten weite, innerhalb des Waschgefäſses sich verengende Rohr *a*, verdichtet sich teilweise vor dessen Ausmündung und sammelt sich hier bis zur oberen Mündung des Rohres *b*, welches, den weiteren Teil des Rohres *a* durchdringend, das überflüssige W. dem Kolben wieder zuführt. Das Rohr *b* kann vermittels eines angeschmolzenen Trichterrohres *c* auch zum Einfüllen der Lauge in den Kochkolben dienen. (Chem.-Ztg. **20**. 383. 13/5. Dahme. Agrikulturchem. Versuchsstat.) MEYER.

Fig. 10.

P. Péchard, *Schnelle Bestimmung des Salpeterstickstoffs in den vegetabilischen Produkten.* Die Methode beruht auf der Färbung, welche BRUCIN mit freier oder aus einem Nitrat durch konz. Schwefels. frei gemachten Salpeters. giebt. 2—4 g der bei 100° getrockneten, fein pulverisierten org. Substanz werden in einer kleinen Retorte mit engem, langem Hals mit 20 ccm W. rasch bis fast zum Sieden erhitzt. Alsdann verschlieſst man die Retorte hermetisch und läſst dieselbe unter bisweiligem Umschwenken zur vollständigen Auflösung des Nitrates etwa $^1/_4$ Stunde an einem warmen Orte stehen. Die erkaltete Lsg. filtriert man über eine 10—15 mm starke Schicht pulverisierter und gereinigter Knochenkohle, welche unten in einem Trichter auf einem Asbestpfropf liegt. Der während des Filtrierens mit einer Glasplatte bedeckte Trichter steht auf dem Hals einer kleinen Retorte, in welcher man 10—15 ccm der klaren und ungefärbten Fl. aufsammelt. Man bringt 2 ccm derselben in ein Standglas von 50—60 ccm Inhalt, bringt einen Tropfen mit einem Glasstab auf einen Porzellanteller, giebt einen Tropfen konz. Schwefels. dazu, verreibt beide etwas und läſst ein Körnchen Brucin in die Mischung fallen. Tritt Rotfärbung ein, so vergröſsert man nach und nach das Volum der Salpeterfl. um je 2 ccm, bis die Rotfärbung verschwindet. Ein zweiter Versuch stellt diese Grenze genauer fest. In dem Augenblick, wo die Fl. die Färbung eben nicht mehr giebt, enthält dieselbe im Liter 0,0207 g Salpeterstickstoff, entsprechend 0,08 g N_2O_5 und 0,15 g reinem KNO_3. Eine einfache Umrechnung ergiebt den prozentuellen Gehalt der untersuchten Substanz. Will man auch die übrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs berücksichtigen, so prüfe man zunächst auf nitrosen Stickstoff und bestimme ihn nach einem der bekannten Verff. Dann gebe man bei dem Versuch mit Brucin und Schwefels., so-

bald die Färbung durch die Verdünnung an Intensität abnimmt, zu dem Tröpfchen Fl. einen Tropfen Chlorw., mische innig und füge dann nach 3 Minuten Schwefels. und Brucin hinzu. Man erhält so die Gesamtmenge der Oxyde von N in Form von Salpeterstickstoff. Ggw. eines Sulfites, Sulfürs oder Acetates schwächt die Färbung des Brucins nicht. (C. r. de l'Acad. des sciences **121**. 758; Bull. Soc. Chim. Paris. **15**. 330—32; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896**. 409—11.) HAEFCKE.

Otto Foerster, *Über die Beziehungen zwischen Citratlöslichkeit und Bodenlöslichkeit der Phosphorsäure mit besonderer Berücksichtigung der Thomasschlacken.* 1. Grenzen der Anwendung der Citratmethode. Während die WAGNER'sche Methode zur Ermittlung der wertbestimmenden Phosphors. zunächst nur für die Unters. der Thomasschlacken gedacht ist, sind ihre Anwendung u. ihre Konsequenzen mehrfach auf ganz abseits liegende Verhältnisse ausgedehnt worden, ohne dafs eine experimentelle Grundlage für eine solche Erweiterung geschaffen wäre. Dies gilt von der Anwendung der Methode für die Beurteilung der Knochenmehle und anderer Phosphate. Verschiedene Verbindungsformen der Phosphors. erheischen naturgemäfs verschieden zusammengesetzte Citratlösungen. Welch bedeutenden Einflufs der Grad der Hydratisierung der Phosphate auf deren Löslichkeit ausübt, führt Vf. näher aus. Im allgemeinen ist die Löslichkeit eine um so vollkommenere, je mehr sich die zu Grunde liegende Phosphors. dem Typus $P_2(OH)_{10}$, d. h. dem höchsten Hydroxylierungsgrade nähert. Es wird ausgeführt, wie im allgemeinen mit dem Hydratgehalt auch die Löslichkeit und damit der Wert der Phosphate als Düngemittel steigt. Trotzdem ist es nicht zulässig, aus der Citratlöslichkeit der natürlichen mineralischen Phosphate einen Rückschlufs auf deren Wert zu ziehen; hier können nur in jedem einzelnen Falle Düngungsverss. entscheidend sein. Die Individualität des Bodens spielt hier die ausschlaggebende Rolle, da der eine Boden ein unl. Phosphat durch Zers. zu einem wirksamen machen kann, der andere nicht. Speziell über die Wirksamkeit der Knochenmehle gehen die Ansichten weit auseinander. Während WAGNER und MAERCKER denselben fast jede Wirksamkeit absprechen, sind von anderer Seite hervorragende Erfolge durch Knochenmehldüngung erzielt worden. Vf. versucht, die Grenzen festzustellen, innerhalb welcher hier die Gleichstellung der citratlöslichen mit der bodenlöslichen Phosphors. zulässig erscheint. Im Hinblick auf die widersprechenden Ernteergebnisse ist es von vornherein ausgeschlossen, dafs man die Citratlöslichkeit als ausschlaggebendes Kriterium für den Düngewert betrachtet. Nach GEBEK (**94**. I. 926) steigt und fällt die Citratlöslichkeit der Knochenmehle mit ihrem Gehalte an Leimsubstanz. Nach den Unterss. des Vfs. verhält es sich gerade umgekehrt; GEBEK's Resultate lassen sich vielleicht durch Überhitzung und Enthydratisierung bei der Entleimung erklären; die Schwankungen, welche die Knochenmehle des Handels zeigen, sind daher möglicherweise von der bei ihrer Entleimung angewendeten Temperatur abhängig; abgesehen hiervon aber drückt die Ggw. der leimgebenden Substanzen die Citratlöslichkeit herab. GEBEK's Vermutung, dafs die Phosphors. in dem Knochenmehle nur zu einem geringen Teil als Tricalciumphosphat vorhanden, ist nach Ansicht des Vfs. unbegründet.

2. Die Citratlöslichkeit der Thomasschlacken. Vf. bespricht in folgendem die WAGNER'sche Methode, und zwar 1. das Mengenverhältnis zwischen Lösungsmittel und Untersuchungsmaterial, 2. die Dauer der Einw. des Lösungsmittels, 3. die Basizität des Untersuchungsmaterials, 4. die Temperatur des Lösungsmittels während der Dauer seiner Wirkung. Vf. rekapituliert hier die von WAGNER festgelegten Bedingungen und die Resultate der Unterss. von GERLACH und PASSON (**96**. I. 724). Weiterhin konstatiert Vf., dafs die von WAGNER verfochtene Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von Düngungsverss. mit Thomasschlacken u. ihrer Citratlöslichkeit nicht immer ganz befriedigend ist, und führt zum Beweise die von LUIB

gegebene Übersicht über die von der Versuchsstation Halle ausgeführten Versuche an. Diese Unregelmäfsigkeiten erklären sich vielleicht aus dem mutmafslich unzulänglichen Säuregehalt des WAGNER'schen Ammoniumcitrats. Vf. hat in dieser Richtung einige Verss. angestellt, indem er eine Lsg. anwandte, welche 2,4% statt 1,4% freie Citronens. enthielt. Es ergab sich bei einem Vergleich der durch 1,4% und 2,4% S. erhaltenen Resultate, 1. dafs dieselbe Menge Ammoniumcitrat aus denselben Mengen Schlackenmehl verhältnismäfsig um so mehr Phosphors. aufnimmt, je geringer deren Citratlöslichkeit ist, u. 2. dafs die Regelmäfsigkeit in dieser Zunahme mit dem höheren Säuregehalt des Lösungsmittels sich steigert.

3. Die wirksamen Bestandteile der Thomasschlacken. Die nach WAGNER's Vorschrift bereitete Ammoniumcitratlsg. nimmt von fast allen Schlackenbestandteilen etwas auf. In einem Falle enthielt die Lsg. P_2O_5, SiO_2, CaO u. Fe_2O_3 in folgendem Verhältnis: $4Ca_4P_2O_9 + 5Ca_2SiO_4 + 2CaO.Fe_2O_3$. Eisenoxydul ist nur in sehr geringer Menge in den Citratlsgg. enthalten; es stammt vielleicht vom Ferrophosphat oder wird durch H_2S erzeugt, welches durch die Wirkung der freien S. gebildet wird. Das Eisenoxyd kann nicht aus Ferriphosphat stammen, da dieses in der Citratlsg. im geglühten Zustande so gut wie unl. ist; es ist daher wahrscheinlich als Eisenoxydkalk (-magnesia etc.) in der Schlacke enthalten. Der wesentlichste Teil der gelösten Phosphors. stammt zweifellos vom Tetracalciumphosphat, welches als solches oder als Doppelverb. mit Calciumsilicat vorhanden sein kann. Daneben ist auch die Existenz von Tricalciumphosphat möglich. Das Tetracalciumphosphat ist mit Wahrscheinlichkeit als $Ca_4P_2O_9 + CaSiO_4$ aufzufassen. Dafs zwischen dem SiO_2-Gehalt der Schlacken u. dem Citratlöslichkeitsgrade, sowie dem Wirkungswerte der Phosphors. ein Zusammenhang besteht, hat WAGNER festgestellt. Die Rolle, welche die SiO_2 während des Thomasprozesses oder als nachträglicher Zuschlag zur flüssigen Schlacke spielt, denkt sich Vf. in der Weise, dafs das Calciumorthosilicat die Aufgabe hat, die schwer löslichen Phosphate der Schlacke in Tetracalciumphosphat umzuwandeln, z. B.:

$$Ca_3P_2O_8 + Ca_2SiO_4 = Ca_4P_2O_9 + CaSiO_3 \text{ oder}$$
$$2(Ca_3P_2O_8)_2CaO + 4Ca_2SiO_4 = 6Ca_4P_2O_9 + 4CaSiO_3.$$

Auch etwa vorhandene Eisenphosphate würden in ähnlicher Weise zersetzt werden:

$$Fe_3P_2O_8 + 2Ca_2SiO_4 = Ca_4P_2O_9 + Fe_3Si_2O_7,$$
$$Fe_2P_2O_8 + 2Ca_2SiO_4 = Ca_4P_2O_9 + Fe_2Si_2O_7.$$

Daraus ist jedoch nicht zu folgern, dafs nur ducrh den Einflufs der SiO_2 beim Thomasprozefs citratlösliche Phosphorsäure entstehen könne, da es Schlacken giebt, deren SiO_2-Gehalt nicht ausreichen würde, um die vorhandene Menge citratlöslicher Phosphors. hervorzubringen. Dafs die Schlacken auch ohne SiO_2, lediglich vermöge ihres hohen Kalkgehaltes, Tetracalciumphosphat zu erzeugen im stande sind, beweist das Verf. von ED. BARTZ-Saargemünd, zur Darst. von an citratlöslicher Phosphors. reicher Thomasschlacke, nach welchem der noch flüssigen Schlacke hochprozentige Phosphorite zugemischt werden. (Chem.-Ztg. **20**. 391—96. 16/5. Dahme, Agrikulturchem. Versuchsstat.) MEYER.

A. P. Bryant, *Ein Verfahren zur Trennung der unlöslichen Phosphorsäure der Knochen und anderer organischer Stoffe von derjenigen der Mineralphosphate in gemischten Düngern.* Auf Grund der verschiedenen D., für Knochen und organische Stoffe D. <2,0, für die Bestandteile der Mineralphosphate, D. 2,3 bis 3,55, wird die Trennung durch THULET'sche Lsg., D. 2,26, bewirkt. 2 g des fein zerriebenen gemischten Düngers werden in einer an einem Ende mit Filterpapier und Müllergaze oder dergleichen überspannten Glasröhre mit 100—225 ccm h. W. extrahiert. Ent-

fernung der in W. l. Substanzen it nötig, um Zers. der THULET'schen Lsg. zu verhüten. Ein beiderseitig offenes Glasrohr von 1,3 cm lichter Weite und 20 cm Länge wird durch starken Gummischlauch mit einem zweiten von gleicher Weite u. 7 cm Länge so verbunden, dafs mittels Schraubenquetschhahnes die beiden Rohre gegeneinander abgesperrt werden können. In diese Vorrichtung wird das mit W. extrahierte, gut getrocknete Pulver quantitativ eingebracht, 15—20 ccm THULET'sche Lsg. zugegeben, gut durchgeschüttelt, die an der Wandung haftende Substanz durch etwas Lsg. herabgespült, nach fünf Minuten das untere Rohr mit dem Finger geklopft, um durch die Erschütterung eventuell mit heruntergerissene leichtere Teile des Pulvers in die Höhe zu treiben, u. schliefslich die auf der Oberfläche der Fl. angesammelte Substanz durch Eingiefsen von etwas Lsg. nochmals aufgerührt. Nun läfst man bis zur Klärung der Fl. stehen; eine Stunde genügt zur völligen Trennung der Phosphate, wenn auch die Fl. durch andere Bestandteile von annähernd gleichem D. wie die Fl. getrübt sein sollte. Man trennt den Inhalt der beiden Rohre durch Zuschrauben des Quetschhahnes und ermittelt in den so getrennten Teilen des Düngers die l., bezw. unl. Phosphors. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 491—98. Juni. [13/4.] Middletown. Conn.) SCHMITZ-DUMONT.

L. de Koningh, *Bestimmung von Wasser in mineralischen Superphosphaten.* In mineralischen Superphosphaten kann W. in drei Formen vorkommen: mechanisch beigemengt, Krystallwasser und Konstitutionswasser. Durch direktes Glühen würde man in vielen Fällen freie Mineralss. mit austreiben. Dies läfst sich umgehen, wenn man die Superphosphate mit Magnesia gemischt glüht. Bei Anwesenheit von organ. Stoffen oder Nitraten ist die Methode nicht anwendbar. Bei Anwesenheit von Ammonsulfat geht natürlich auch NH_3 fort, welches abgezogen werden mufs. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 190—91. Juni.) MUHLERT.

John Clark, *Bestimmung des Antimons in Erzen, Metallen etc.* Die Bestimmung des Antimons auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Ätznatron, Kohle u. Eisen ist sehr ungenau. Wenn man nach CARNOT das Erz in Salzs. l. und mit Zinn das Antimon fällt, fällt Blei mit, dessen Menge durch Behandlung des gewogenen Nds. mit Natriumpolysulfid bestimmt werden kann, wobei Schwefelblei zurückbleibt. Arsen, welches mit dem Antimon fällt, kann durch Auflösen des Erzes in einem Gemisch von Salzs. mit Eisenchlorid und Dest. des Arsenchlorürs vor der Fällung durch Zinn entfernt werden. Fällt man statt mit Zinn mit Eisen, so scheidet sich kein Blei aus; die Verunreinigungen, die das Antimon in diesem Falle aus dem Eisen aufnimmt, können durch vorsichtiges Schmelzen des Nds. mit Weinstein und Borax entfernt werden. Besser als die trockenen sind die nassen Proben, die auf der mafsanalytischen Oxydation des Antimontrioxyds zu Antimonpentoxyd oder auf der Reduktion des Pentoxyds zu Trioxyd beruhen. Die einzelnen älteren Methoden werden von dem Vf. besprochen. Bei der Trennung des Antimons vom Zinn durch Fällung des ersteren mittels Eisen nach TOOKEY, fällt, wie THIELE beobachtet hat, immer etwas Zinn mit dem Antimon. Der Vf. stellt fest, dafs das Zinn als Phosphid fällt, und dafs die Menge des Zinnphosphids um so gröfser ist, je mehr Phosphor in dem zur Fällung benutzten Eisen vorhanden ist. Am besten ist es, mit Stahlspänen die Fällung vorzunehmen, wobei nur sehr kleine Mengen Zinn fallen. Das gefällte Antimon wird in Salzs. und etwas Kaliumchlorat gelöst, von unl. Rückständen des Eisens filtriert, das Antimon wird durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Nd. wird in Salzs. gelöst, der Schwefelwasserstoff wird verjagt und das Antimon wird mit $^1/_{10}$-normaler Jodlsg. in alkalischer, Weins. enthaltender Lsg. titriert.

Löst man eine Antimon enthaltende Legierung oder ein Erz in Salzsäure unter Zusatz von Jod, so wird das Antimon nur zu Trioxyd oxydirt, während bei Anwendung anderer Oxydationsmittel, z. B. Kaliumchlorat, Salpeters. oder Brom, das

Antimon in die höchste Oxydationsstufe verwandelt wird. Der Vf. begründet hierauf eine neue Methode der mafsanalytischen Antimonbestimmung, indem man auch bei Ggw. von Zinn oder Blei die Legierung mit Salzs. u. Jod l., das überschüssige Jod durch Kochen verjagt, dann mit Rochellesalz und Natriumdicarbonat versetzt u. mit Jod, welches in alk. Lsg. das Antimontrioxyd oxydiert, titriert. Kupfer darf in der Lsg. nicht zugegen sein, da bei dessen Ggw. sich das Antimon zum Teil durch den Luftsauerstoff oxydiert. Ein Gemisch der Sulfide von Arsen, Antimon u. Zinn wird mit Salzs. und Jod in Lsg. gebracht, das Arsen wird durch wiederholtes Eindampfen mit viel konz. HCl verflüchtigt, die Lsg. wird vom Schwefel filtriert und mit Jod nach Zusatz von Tartrat und Dicarbonat titriert. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 255—57. 31/4. Scottish Section. Glasgow. 7/4.) BODLÄNDER.

W. H. Symons und **F. R. Stephens**, *Volumetrische Bestimmung der Kohlensäure.* Die zu untersuchende Luft wird in Gefäfsen gesammelt, die durch Wasserdampf von Luft befreit worden sind, und deren Evakuierung durch Wägung vor u. nach der Probenahme bestimmt wird. Das wirkliche Volum der Luftprobe wird, ohne dafs eine Bestimmung der Temperatur und des Druckes nötig ist, dadurch ermittelt, dafs soviel gemessene kohlensäurefreie Luft in das Gefäfs geleitet wird, bis der Druck in demselben gleich dem atmosphärischen ist. Die Bestimmung der Kohlensäure erfolgt in demselben Gefäfs mafsanalytisch durch Zusatz eines Gemisches von Natronlauge und Chlorbariumlsg. und Zurückmessen mit Essigsäure und Phenolphtaleïn. (J. Chem. Soc. London **69**. 869—81; Chem. News **73**. 252. 29/5.) BODL.

Charles Fabre, *Über die Bestimmung des Kalis.* Die Lsg. des K-Salzes wird mit geringem Überschufs von $PtCl_4$ auf dem Wasserbad eingedampft, gegen Ende etwas Königsw. zugesetzt, Rückstand in wenig W. aufgenommen und von neuem eingedampft. Der so gewonnene Rückstand wird mit einigen ccm 90%igen A. verrieben, filtriert, mit A und Ä gewaschen. Der Nd. wird in sd. W. gel. und das Chloroplatinat durch Zusatz von Magnesium, welches vorher mit A. u. W. gewaschen wird, reduziert. Die Reduktion erfolgt nach der Gleichung: $2 Mg + K_2PtCl_6 = 2KCl + 2 MgCl + Pt$. Ein grofser Überschufs von Mg mufs vermieden werden, da sonst eine lebhafte Wasserstoffentwickelung eintritt. Um die Bildung geringer Mengen von Magnesiumoxychlorid, welche bei Ggw. überschüssigem Mg, bei zu hoher Temperatur und bei zu starker Konzentration eintreten kann, zu vermeiden, setzt man am Ende der Operation einige Tropfen H_2SO_4 zu, filtriert, setzt kohlensauren Kalk und Kaliumchromat zu und titriert den Chlorgehalt mit $^1/_{10}$ normaler Silberlsg. — Die durch dieses Verfahren erhaltenen Resultate sind, ohne ganz genau zu sein, genügend für fabrikatorische Bestimmungen. Es wurden folgende Resultate erhalten:

	Genauer Gehalt.	Gefunden.
Mit Kaliumchlorid A.	47,80%.	47,60%.
„ „ B.	48,25%.	48,10%.
Mit Kaliumsulfat A.	49,60%.	49,50%.
„ „ B.	49,50%.	49,30%.

Die Reduktion des Kaliumplatinchlorids mit Eisen und darauf folgende Bestimmung des gelösten Eisens mit $KMnO_4$ ergab keine brauchbaren Resultate (C. r. de l'Acad. des sciences. **122**. 1331—33. [8/6.*].) HESSE.

Fausto Sestini, *Direkte Bestimmung des Calciumcarbonats in Ackererden.* Vff. wünscht, Calciumcarbonat rasch und genau zu bestimmen, und verfährt, wie folgt: 5 g der Erde werden mit 100 ccm 5%iger Essigsäure gekocht, solange als sich CO_2 entwickelt, (etwa eine Stunde). Nach dem Abkühlen wird filtriert, 55 ccm des

Filtrats auf etwa 5 ccm eingeengt, die letzte Fl. mit HCl so oft eingedampft, bis die Essigsäure verschwunden ist. Auf den Rückstand werden 10 ccm von Salmiak und NH_3-Lsg. gegossen und die Gesamtflüssigkeit mit 75%igem A. wieder auf 55 ccm aufgefüllt. Vom ausgeschiedenen Calciumsulfat werden 50 ccm Lsg. (entsprechend 2,5 g Erde) abfiltriert und an diesem Filtrat das Calcium als Carbonat oder Oxalat gefällt. Die Methode liefert zufriedenstellende Resultate. (Staz. sperim. agric. ital. **29**. 286—93. 20/5.) FROMM.

Arthur Borntraeger, *Zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Eisenmengen mit Hilfe von Rhodankalium.* Vf. hat diese Methode zur Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen in Weinen benutzt. 100 ccm des Weines werden zur Trockene verdampft, der Rückstand wird vollständig verascht, mit W. und 5 ccm verd. HCl (1,1) aufgenommen und die Fl. wieder auf 100 ccm gebracht. Sie wird sodann mit $^1/_{10}$ Vol. einer 10%ig. Rhodankaliumlsg. versetzt, um die Farbe der Mischung mit derjenigen eines Gemisches aus $^1/_{10}$ Vol. der Rhodankaliumlsg. und 1 Vol. einer Eisenchloridlsg. zu vergleichen, welche genau 0,01 g Eisen in 1 l enthält. Wenn ein Wein weniger als 0,0005 g Fe im Liter enthalten sollte, so werden 200—500 ccm desselben verascht. — Zur Herstellung der typischen Eisenchloridlsg. werden 0,1 g Klavierdraht in verd. HCl gelöst und nach dem Oxydieren mit Salpeters. der Überschuſs der letzteren durch Eindampfen mit HCl entfernt, worauf der Rückstand mit W. u. HCl aufgenommen wird, so daſs klare Lsg. erfolgt. Nach Zusatz von weiteren 100 ccm HCl wird auf einen Liter verd. Von dieser Fl. werden direkt vor der Anwendung 10 ccm nebst 2 ccm verd. HCl auf 100 ccm verd., um die Normallsg. zu erhalten. Die kolorimetrische Prüfung erfolgte in Zylindern aus weiſsem Glase. Die stärker gefärbte der beiden Fll. wurde mit W. verd. bis zum Eintreten gleicher Farbstärke. Vor diesen Verdünnungen eines bestimmten Volums der Eisen enthaltenden Fl. wurde noch 1 ccm verd. HCl auf je 100 ccm zugesetzt, um eine Dissociation des Eisenoxydsalzes zu vermeiden. Aus dem bekannten Eisengehalt der Normallsg. und dem Maſse der erforderlichen Verdd. ergiebt sich der Eisengehalt der Weine durch einfache Berechnung. Vf. hat sich durch besondere Verss. davon überzeugt, daſs die angewendete Menge freier HCl die Stärke der Rhodaneisenreaktion nicht beeinfluſst, und daſs ebenso diejenigen Mengen von Chloriden des Calciums, Kaliums u. Natriums, die in der Weinasche bei obiger Behandlung enthalten sein können, für den Ausfall der Bestimmung nicht in Betracht kommen. (Chem.-Ztg. **20**. 398—99. 16/5. Portici. Reg. Scuola Sup. di Agricolt.) MEYER.

K. Dementjew, *Eine neue Methode der volumetrischen Bestimmung des Zinks.* Die Zinkverb. wird in Natronlauge gel. und mit W. bis zu einem bestimmten Vol. verdünnt. Aus einem Teile dieser Lsg. wird die gesamte Menge der Basen bestimmt durch Titrieren mit S., wobei das bei Säureüberschuſs aus gelb in orangerot übergehende Tropeolin als Indikator dient. Aus dem anderen Teile der Lsg. wird mit Phenolphtaleïn als Indikator bloſs die Natronlauge bestimmt. Aus der Differenz der bei beiden Titrationen verbrauchten Säuremengen wird dann das Zn berechnet. Natürlich läſst sich die Methode nur bei reinen Zinksalzen gut anwenden, ähnlich reagierende Metalle, wie Cd, Sn, Pb etc. dürfen nicht zugegen sein. (Pharm. Z. f. Ruſsland **35**. 263—64. 7/6. Als Ref. aus dem Russischen.) HAZARD.

P. Jannasch, *Über Trennungen des Mangans von Kupfer und Zink (Wasserstoffhyperoxydmethode), sowie des Kupfers von Zink und Nickel (Schwefelwasserstoff- und Rhodanmethode) nebst ergänzenden Bemerkungen.* Vf. macht zunächst ergänzende Bemerkungen zu den vorstehend referierten Abhandlungen, betont die Überlegenheit der Wasserstoffsuperoxydmethoden in der dort angegebenen Ausführung über die älteren Verff., und macht beiläufig Angaben über die geeignetste Art der Trennung des Kupfers und Zinks und des Nickels und Zinks. Dieselben enthalten,

so weit sie sich auf Kupfer und Zink beziehen, das bemerkenswerte, dafs man, um ein zinkfreies Kupfer zu erhalten, dasselbe nicht aus salzsaurer, sondern aus schwefelsaurer Lsg. (10 ccm konz. H_2SO_4) fällen soll. Das Sulfid wird durch Glühen im Sauerstoffstrom in Oxyd übergeführt. Nickel und Zink fällt Vf. zunächst zusammen als Carbonate, l. dann auf dem Filter in warmer HCl, bringt in einer Schale zur Trockene, nimmt mit wenig (10 Tropfen) verd. S. auf und tröpfelt die Lsg. in reine erwärmte Natronlauge (10—15 g NaOH in 40—60 ccm H_2O). Nach einmaliger Aufkochung verd. man und filtriert das gefällte Nickel ab.

1. *Trennung von Mangan und Zink.* 0,4—0,5 g der beiden Salze werden in 10—15 ccm W. gel. und mit 15 ccm Eg. versetzt. Die Lsg. wird unter Rühren in eine Mischung von 40—50 ccm konz. NH_3 und 30—40 ccm 3%ig. Wasserstoffsuperoxyd eingetröpfelt, worauf man 10—15 Minuten im kochenden Wasserbade erwärmt. Der Nd. wird erst mit verd., dann mit konz. NH_3, zuletzt mit W. ausgewaschen. Er ist zinkfrei. Das Zink wird im Filtrat, wie früher angegeben (**96**. I. 221. 222) bestimmt. Die Wasserstoffsuperoxydfällung des Mangans zeichnet sich durch ihre gute Filtrierbarkeit und ihre Unlöslichkeit in NH_3 und Ammonsalzen aus.

2. *Mangan und Kupfer.* Je 0,4—0,5 g Mangan- und Kupfersalz werden in 10 bis 15 ccm W. und 15 ccm Eg. gel. u. unter Umrühren in ein Gemisch von 60 ccm NH_3 und 50—60 ccm 3%ig. Wasserstoffsuperoxyd eingetröpfelt. Man erhitzt eine halbe Stunde auf kochendem Wasserbade, filtriert, wäscht zuerst mit einer 30%ig. Ammonacetatlsg. in konz. NH_3, dann mit NH_3 u. h. W. aus. Der Nd. ist kupferfrei. Vf. zieht diese Methode der Ausfällung des Kupfers mit H_2S vor. [Daſs sich mit H_2S aus saurer Lsg. gefälltes CuS schlecht filtrieren lassen soll, vermag Ref. nicht zuzugeben; arbeitet man in ziemlich stark salzsaurer Lsg. (30 ccm konz. HCl auf 300—400 ccm Fl.) u. erwärmt während des Einleitens auf 70—80°, so daſs sich das Sulfid vollkommen absetzt, und die überstehende Fl. klar ist, so läſst sich der Nd. schnell und glatt filtrieren und auswaschen, ohne dafs Oxydation eintritt.] Für den Fall der Ausfällung des Kupfers mit H_2S empfiehlt Vf. auch hier (s. o.) aus schwefelsauer Lsg. zu fällen. Auch die Ausfällung des Kupfers als Rhodanür ist bei Ggw. von Mangan möglich, falls man nur jeden unnötigen Überschufs vermeidet. Die Ausfällung des Kupfers nach der Abscheidung des Mangans mit H_2O_2 geschieht nach den üblichen Methoden.

Zum Schlufs bemerkt Vf., dafs die praktische Verwendbarkeit der Wasserstoffsuperoxydmethoden durch zahlreiche Analysen, die mit Gemischen in verschiedenen Verhältnissen, sowie auch mit technischen Prodd., ausgeführt wurden, sicher gestellt sei. (Z. Anorg. Ch. **12**. 134—42. 9/5. [27/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

G. Auchy, *Fehlerquellen in Volhard's und ähnlichen Methoden der Manganbestimmung in Stahl.* An der Hand eines sehr reichen eigenen Analysenmaterials prüfte Vf. die VOLHARD'sche Methode, sowie ihre Modifikation von STONE auf die Ursachen ihrer Resultatsdifferenzen gegenüber den Werten der gewichtsanalytischen Bestimmungen. Er fand, dafs unvollständige Neutralisation der Lsg. mit ZnO gewöhnlich bis zu 0,05% zu hohe Zahlen ergiebt, dafs bei plötzlicher Zugabe des zur völligen Neutralisation über die Fällung des Fe_2O_3 hinaus erforderlichen Überschusses an ZnO durch Mitfällung von MnO oft zu niedrige Resultate gefunden werden, daſs die Titration in salpetersaurer Lsg. 0,01—0,02% zu hoch ausfällt, und dafs Neutralisation mit ZnO in h. Lsg. zu hohe Werte bedingt. Zur Vermeidung all dieser Fehlerquellen giebt Vf. nachstehende Vorschrift: Man löst genau 3,3 g der Bohrspäne in 50 ccm HNO_3, D. 1,20, spült in einen 500 ccm-Mefskolben, fügt etwa ²/₃ der zur völligen Neutralisation nötigen Menge Na_2CO_3 hinzu, kühlt ab, giebt ZnO-Emulsion unter Vermeidung eines Überschusses bis zur Koagulation des Fe_2O_3 zu, füllt den Kolben zu etwa ³/₄ mit W. auf, schüttelt um, läſst bis zum Absitzen des Fe_2O_3

stehen — die überstehende Fl. muſs farblos sein —, versetzt mit beträchtlichem Überschuſs an ZnO-Emulsion, schüttelt um, füllt zur Marke auf, schüttelt nach Aufsetzen des Stöpsels nochmals gut um, gieſst die Fl. in ein trockenes Becherglas, mischt nochmals u. gieſst nach Absitzen des Nd. 250 ccm ab. Dies Volum wird im ERLENMEYER'schen Kolben zum Kochen erhitzt mit $KMnO_4$-Lsg., 1 ccm = 0,0056 g $KMnO_4$, titriert. Man zieht den durch blinden Vers. für das zugegebene Na_2CO_3 und ZnO ermittelten Verbrauch an $KMnO_4$-Lsg. ab u. erhält durch Division der verbrauchten Kubikzentimenter $KMnO_4$-Lsg. mit 10 einen Wert, welcher nach Abzug von 0,02 als Korrektion gegenüber der gewichtsanalytischen Methode direkt Mn in Prozenten angiebt. — Die erste Neutralisation mit Na_2CO_3 soll den Verbrauch an dem teureren ZnO beschränken. — Prüfung der kolorimetrischen Methode ergab dem Vf. mit der Gewichtsanalyse übereinstimmende Resultate; dies Verf. ist nur für sehr Geübte brauchbar. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 498—511. [16/4.].) SCHMITZ-DUMONT.

P. Jannasch u. H. Lehnert, *Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd. XV. Mitteilung.* I. Trennungen in natronalkalischer Lösung. 1. *Arsen von Kobalt.* Abgewogene Mengen Kobaltammonsulfat und arsenige S. wurden in 10 ccm W. und 2 ccm konz. HNO_3 gelöst und die Lsg. tropfenweise zu einer Mischung von 10 g reinem Natron, 20—25 ccm W. und 30 ccm 3%ig. Wasserstoffsuperoxyd zugegeben; man erwärmt 30 Min. auf dem Wasserbade, verdünnt mit h. W. auf 250 ccm u. filtriert das Kobalthyperoxydhydrat ab. Der Nd. wird mit h. W. ausgewaschen, bei 90—100° getrocknet und im ROSE'schen Tiegel geglüht; es resultiert Kobaltoxydoxydul, welches zu metallischem Kobalt reduziert wird. — Das arsenhaltende Filtrat wird mit konz. Salpeters. angesäuert, auf 50—60 ccm eingedampft, mit 2 g Citronensäure versetzt, mit konz. NH_3 alkalisch gemacht und mit Chlormagnesiumlsg. gefällt. Die Bemerkungen der Vff. über die Behandlung des arsensauren Ammoniummagnesiums bieten nichts Neues. — 2. *Arsen von Nickel.* Die Trennung verläuft analog der des Kobalts vom Arsen, nur fällt das Nickel als grün gefärbtes Oxydulhydrat (?) aus.

II. Trennungen in natronalkalischer Kaliumcyanidlösung. 1. *Mangan von Kobalt.* 0,4—0,5 g Mangan- und Kobaltammonsulfat, in 10—15 g W. gel. und mit einem Tropfen HCl versetzt, wurden zu einer Lsg. von 6 g Natron und 3,5 g Cyankalium in 50 ccm gelöst, unter Umrühren in der Kälte zugetropft. Eine Spur Mn bleibt dabei ungelöst. Die erhaltene Mn-Co-Cyankaliumlsg. wird mit 20—25 ccm 3—5%ig. Wasserstoffsuperoxyds versetzt, worauf man 1/2 Stunde auf kochendem Wasserbad erwärmt. Nach Verd. auf 250 ccm filtriert man und wäscht mit h. W. aus. Darauf wird das Mangansuperoxydhydrat auf dem Filter mit verd. HCl und H_2O_2 wieder gelöst und die Lsg. mit ammoniakal. H_2O_2 gefällt. Man glüht und wägt als Mn_3O_4. Das Filtrat vom Mangan wird mit 10 ccm konz. Schwefels. versetzt und bis fast zur Trockne verdampft, bis der gröſste Teil der H_2SO_4 abgeraucht ist, wodurch das Kobaltkaliumcyanid wieder in Kobaltsulfat umgewandelt wird. Das zurückbleibende Salzgemisch wird mit W. aufgenommen und das Kobalt als Hyperoxydhydrat wie oben angegeben gefällt. — Das gewogene Mn_3O_4 und Co soll auf Eisen geprüft werden, welches aus unreinem Cyankalium in die Ndd. übergehen kann. Auch auf Kieselsäure ist Rücksicht zu nehmen. — 2. *Mangan von Nickel.* Hier braucht man das Nickel haltende Filtrat vom Mangan nicht mit Schwefels. zu zersetzen. Die Lsg. wird nur mit HCl eingedampft und dann wie oben angegeben das Ni mit H_2O_2 gefällt.

III. Bestimmung des Zinns in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd. Diese Fällung gelingt nur bei Ggw. von viel Ammoniumnitrat. 0,4—0,5 g Zinnchloridchlorammonium wurden in 10 g W. und fünf Tropfen HCl gelöst u. zu einer Mischung von 20 ccm W., 10 ccm konz. HNO_3, 40 ccm konz.

NH_3 und 25—30 ccm Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Die weiſse flockige Fällung wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis sie sich vollkommen abgesetzt hat, filtriert u. mit einer 10%ig. schwach ammoniakal. Ammoniumnitratlsg. ausgewaschen. Man trocknet bei 95°, verascht das Filter, glüht u. wäscht als SnO_2. (Z. Anorg. Ch. 12. 124—28. 9/5. [27/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Meyer.

A. Longi und **L. Bonavia.** *Über die volumetrischen Bestimmungen des Bleies.* Vff. studieren in sehr ausführlicher Arbeit die bereits bekannten Methoden und bringen an einigen derselben Verbesserungen an. Die Arbeit soll fortgesetzt und auf das Studium der volumetrischen Bestimmungen des Bleies neben anderen Metallen und in Mineralien ausgedehnt werden (Gaz. chim. ital. **26**. I. 327—403. 16/5. [15/1.] Rom. Chem. Univ.-Lab.) Fromm.

P. Jannasch und **H. Lehnert,** *Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen durch Glühen ihrer Sulfide in einem Sauerstoffstrome.* 1. Die Trennung des Quecksilbers von Zinn. Man benutzt zur Ausführung dieser Methode denselben Apparat, wie bei der Analyse der Sulfide unter den gleichen Verhältnissen. Die betreffenden hierzu ausreichenden drei Vorlagen (zweifach tubulierte Kugel, eine Péligotröhre und der abschlieſsende Becherglaskolben) werden aber nur mit sehr verd. Salpeters. gefüllt. Zunächst wird das Salzgemisch (Pinksalz und Sublimat) in W. unter Zusatz starker S. gel., die überschüssige Salpeters. möglichst verdampft, das Ganze in 200—300 ccm W. aufgenommen und dann nach vorherigem Zusatz von 5 ccm konz. Schwefels. heiſs mit H_2S gefällt, worauf man abfiltriert, mit warmem W. wäscht und den Nd. bei 90° trocknet. Der Nd. wird vom Filter gelöst und letzteres in kleine Stücke zerschnitten, zunächst für sich im Verbrennungsapparat verbrannt, was bei Einhaltung gewisser Bedingungen ohne Teerdestillation vor sich geht. Nach dem Erkalten giebt man die Hauptmenge hinzu und destilliert alles Quecksilber über, wobei Zinns. zurückbleibt, welche man direkt im Apparat wägen kann. Das Quecksilber wird, wie im vorigen Ref. angegeben, weiter behandelt. (Z. Anorg. Ch. **12**. 132—33. 9/5. [27/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Meyer.

P. Jannasch, *Über eine empfindliche Form der Quecksilberjodidreaktion.* Für den forensischen Nachweis geringer Quecksilbermengen erwies sich — abgesehen von einer möglichen Gewinnung wenigstens mit der Lupe sicher erkennbarer Quecksilberkügelchen — der Quecksilberjodidbeschlag am eigenartigsten u. zuverlässigsten. Die aus dem Untersuchungsobjekt in der üblichen Art erzielte, nicht zu saure Quecksilberlsg. wird mit völlig blanken, dünnen Kupferschnitzeln in Berührung gelassen, wobei man das Kölbchen ab und zu in lauwarmes W. stellt. Man gieſst dann die

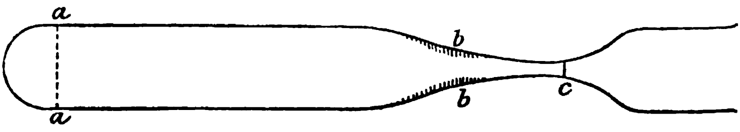


Fig. 11.

Fl. ab, spült mit k. W. nach, schüttelt den Inhalt auf Flieſspapier und tupft mit solchem vorsichtig alles anhaftende W. ab, worauf man das Metall in ein 14—16 cm langes u. 18—22 mm breites Probierglas giebt u. durch Übersaugen von Luft trocknet. Dieses Rohr wird jetzt, wie Fig. 11 zeigt, ausgezogen. Man erhitzt dann vorsichtig über einer zollhohen Flamme, bis die Hauptmenge des sich bildenden Sublimats bei *b* auftritt. Nach dem Erkalten ritzt man das Glas bei *a* an, sprengt den Boden ab u. schiebt nun die Röhre, lose von einem Korkring gehalten, in ein Stehcylinderchen

welches ein erbsengrofses Stück Jod enthält. Sobald sich nach Einw. der Joddämpfe ein deutlicher Beschlag von scharlachrotem (in dünnen Schichten gelbem) Quecksilberjodid gebildet hat, schneidet man die Röhre bei *a* und bei *e* zur event. Verwendung als Beweisobjekt ab. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei Anwendung von 0,5 mg $HgCl_2$.

Noch empfindlicher ist diese Rk. bei folgender Ausführung: Ein Stückchen Kupferblech von 5—7 mm Kantenlänge wurde mit 0,0001 g $HgCl_2$ gel. in schwachsaurem W. (1 ccm) behandelt, dann die Fl. abgegossen, das Kupfer wie oben getrocknet, auf ein Objektglas gebracht und neben einem halblinsengrofsen Stückchen Jod bedeckt 5—10 Minuten sich überlassen. Um das Metall herum bildete sich ein deutlicher Beschlag von Quecksilberjodid, welcher u. Mikr. in Form cylindrischer Tafeln u. Oktaëder erscheint. 0,000 01 g $HgCl_2$ geben noch einen deutlichen Beschlag. (Z. Anorg. Ch. **12**. 143—45. 9/5. [13/3.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Meyer.

Emil Bock, *Probieren von Kupfer und Kupferstein.* Vf. übt zunächst Kritik an einer Arbeit von Furman, Walker und Ledoux, betreffend das Probieren von Kupfer und Kupferstein. (Transact. Amer. Inst. of Min. Eng. Febr. 1896.) Diese Autoren lösen, um das Silber im Kupfer zu bestimmen, Kupferstein oder metallische Bohrspäne in verd. Salpetersäure und filtrieren. Das Filtrat wird mit Kochsalzlsg. versetzt, Bleiacetat und zuletzt verd. Schwefelsäure zugefügt. Der Nd. von AgCl u. $PbSO_4$ wird abfiltriert. Der unl. Rückstand auf dem ersten Filter wird mit dem Inhalt des zweiten Filters vereinigt, mit Probierblei, Glätte und Borax zusammengeschmolzen und das Schmelzprod. wird schliefslich auf der Capelle abgetrieben. Vf. hält das erste Filtrieren nach dem Auflösen für unnötig, unverständlich ist ihm auch der Zusatz von Bleiacetat. In der Beschickung des Schmelztiegels vermifst Vf. die reduzierenden Zusätze. — Vf. empfiehlt folgendes einfache u. sichere Verf.: Man löse je nach dem Silbergehalt zwei gleiche Gewichtsmengen (5—10 g) in Salpetersäure, dampfe bis zur Sirupdicke unter Zusatz von etwas Schwefels. ein, nehme mit etwas W. auf, setze Normalkochsalzlsg. in schwachem Überschufs hinzu, erwärme bis zum völligen Absetzen des Chlorsilbers und filtriere. Der getrocknete Filterinhalt wird in einen Ansiedescherben gebracht und die Filterasche hinzugesetzt, worauf eine dem Scherben angepafste runde, silberfreie Bleiplatte von 2—3 g Gewicht über den Scherbeninhalt gelegt und das ganze mit etwas Borax bis eben zum klaren Schlackenansatz in der Muffel eingeschmolzen wird. Der erfolgende Bleiregulus wird dann auf der Capelle abgetrieben. Die hierbei gewonnenen Silberkörner sind von tadelloser Reinheit, stimmen genau überein und entsprechen dem wirklichen Silbergehalte des Probiergutes, da die hierbei verwendbare gröfsere Menge des Probiermaterials einen besseren Durchschnitt ermöglicht. (Chem.-Ztg. **20**. 406—7. 20/5.) Meyer.

W. Ellram, *Über einige neue Reaktionen von Vanadinsäure-, Molybdänsäure- und Rhodanverbindungen.* Rhodankalium giebt mit Vanadins. u. ihren Salzen noch in einer Verdünnung von 1 : 12 000 eine intensiv blaue Lsg. Giebt man zu Rhodanlsg. etwas Ammoniumvanadatpulver und einen Tropfen Schwefels., so wird die Lsg. gelb, bei 5—15 Tropfen himmelblau. Im Speichel kann das Rhodan auf diese Weise direkt nachgewiesen werden, die Färbung hat aber einen etwas grünlichen Schimmer und ist durch Eiweifs getrübt. Im Serum müssen die Eiweifskörper zuerst durch Zinksulfat abgeschieden werden. Dasselbe gilt von der Milch. Zum guten Gelingen der Rk. in tierischen Fll. ist eine möglichst vollkommene Reinigung nötig. Umgekehrt kann man Vanadins. oder ihre Salze in Lsgg. von 1 : 5000 leicht mit Rhodan nachweisen, indem man in die Lösung einige Krystalle Kaliumrhodanat und dann Schwefels. zugiebt, bis die anfangs gelbliche Lsg. in Blau übergeht.

Molybdäns. und ihre Salze geben mit Rhodan und Schwefels. eine gelbe, gelborange u. blutrote Rk. Bei einer Verdünnung von 1 : 1000 000 wird nach ca. einer

Minute noch eine deutliche Rosafärbung wahrgenommen. Molybdänsäureverbb. werden durch Zink und Schwefels. (oder Salzs.) indigoblau, olivgrün, grasgrün u. hellgrün gefärbt. Grenze der Empfindlichkeit bei einer Verdünnung von 1 : 35 000. (Sitzungsber. d. Naturforsch. Ges. bei der Univ. Dorpat **1895**. 28; Chem.-Ztg. **20**. Rep. 153—54. 23/5.) Meyer.

L. Rürup, *Bestimmung von Zinn und Kupfer in der Zinnkrätze.* Die Zinnbäder, welche dazu benutzt werden, um Eisen-, Kupfer-, Messing- oder Bronzegegenstände auf feurig-flüssigem Wege zu verzinnen, nehmen umsomehr Eisen u. Kupfer in sich auf, je länger sie gebraucht werden. Dadurch wird der Schmelzpunkt des Bades immer höher, und es oxydieren sich beträchtliche Mengen Zinn. Diese sogen. Zinnasche oder Zinnkrätze wird wieder verhüttet. Um in ihr Zinn u. Kupfer schnell zu bestimmen, verfährt Vf. folgendermafsen: Man wägt von der genommenen Durchschnittsprobe 500 g ab, vermischt dieselbe mit Weinstein, Soda und Kreide, bringt sie in einen hessischen Tiegel von ca. 150 mm Höhe und 70 mm Durchmesser an der Öffnung und erhitzt sie im Windofen, bis die Schlacke vollkommen dünnflüssig geworden ist, was ungefähr $^1/_2$ Stunde dauert; dann nimmt man den Tiegel heraus, setzt ihn in ein passendes Gestell und kühlt ihn mittels eines Wasserstrahlgebläses so schnell wie möglich ab; es währt dies ungefähr 20 Min., bis der Metallregulus vollständig erstarrt ist. Jetzt stellt man den Tiegel in kaltes W., bis er gänzlich erkaltet ist, und schlägt ihn entzwei, reinigt den ausgebrachten Regulus gründlich von der ihm anhaftenden Schlacke, wägt ihn alsdann und bohrt ihn an.

Von den Bohrspänen wägt man je 1 g ab, l. in 25 ccm Salpeters. von D. 1,2 unter Zusatz von 10 ccm konz. Salpeters. durch Erwärmen auf dem Luftbade, filtriert die ausgeschiedene Metazinns. ab, wäscht aus, trocknet, verascht (das Filter für sich) und wägt sie. Das Filtrat, welches neben Eisen das gesamte Kupfer enthält, dampft man in einer grofsen flachen Abdampfschale zur Trockne, nimmt mit 15 ccm Schwefelsäure (1 : 2) auf, verd. und elektrolysiert das Kupfer aus. Die durch Schmelzen der Krätze erhaltenen Metallkönige sowohl, als auch die aus diesen erhaltenen Zinn- u. Kupferquantitäten stimmen für die Praxis hinlänglich genau überein, wie dies aus den mitgeteilten Beleganalysen hervorgeht. (Chem.-Ztg. **20**. 406. 20/5.) Meyer.

P. J. Schieven Borgman, *Das Zinn als Konservierungsmittel für Lebensmittel und seine quantitative Bestimmung.* Die Titration des Zinnes als Zinnchlorür durch Oxydation unter Anwendung von Jodjodkalium und Stärkelsg. ist bei starker Verd. der angewandten Lsgg. nicht sehr genau. Der in W. gel. O u. der O der Luft, die sich schwer völlig ausschliefsen lassen, stören stets und lassen zu wenig Zinn finden. Auffallend ist dabei, dafs andererseits durch Einleiten von Luft in $SnCl_2$-Lsg. der Titer derselben kaum verändert wird. Vf. fand nun, dafs Luft nur schädlich einwirkt bei gleichzeitiger Anwesenheit von KJ und freier S., indem offenbar dadurch J frei wird, welches auf Kosten von $SnCl_2$ wieder zu HJ reduziert wird. Bessere Resultate wurden daher erhalten bei Anwendung einer alkoh. J-Lsg. Hierbei ist jedoch Stärkekleister als Indikator nicht anwendbar. Vf. bedient sich statt dessen des Kakothelins (erhalten durch Einw. von HNO_3 auf Brucin).

Die Einw. verschiedener Stoffe in 1%iger Lsg. bei achttägiger Versuchsdauer bei gewöhnlicher Temperatur, dargestellt in aufgelösten Milligrammen Sn war folgende: Destilliertes W., gewöhnliches W., CO_2-haltiges W., essigs. Kali, butters. Kali, bernsteins. Kali, Tannin, Eiweifs, Mannit, Senföl, phosphors. Natron lösen nichts auf; Ameisens. 24,5, ameisens. Kali 1, Essigs. 18, Butters. 9,5, Valerians. 8,2, Stearins. 1,7, Oxals. 44,1, saures oxals. Natron 17,3, Äpfels. 19,4, äpfels. Kali 8,1, Bernsteins. 8, Weins. 46,2, weins. Kali 15,3, saures weins. Kali 20,9, Citronens. 29,2, citronens. Kali 8, Milchs. 29,2, Butter 2,3, Kochsalz 7, Glaubersalz 1, Natronsalpeter 1, Milch (1 Tag) 2,

NaCl + Weinsäure 19,3. Bei Anwendung von Blei-Zinnlegierungen wurde durchschnittlich mehr Zinn gel., Blei konnte nicht nachgewiesen werden. Es bleibt allerdings die Frage offen, ob es nicht zeitweise aufgel. war, aber durch das überschüssige Sn wieder ausgefällt wurde. In der Praxis könnte es deshalb doch vorkommen, dafs das Blei in die Konserven gelangte. Hierüber wird Vf. noch berichten. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 8. 140—50. Mai. Dinteloord.) MUHLERT.

E. Wagner, *Zum Nachweis des Taumellolchs (Lolium tomulentum) im Roggenmehl nach der Petermann'schen Methode.* Nach dieser Methode wird das zu untersuchende Mehl mit 85%igem h. A. extrahiert und das Filtrat des Auszugs mit absolutem A. gefällt. Der getrocknete Nd. wird in k. W. gel. und nochmals mit absolutem A. gefällt. Die Anwesenheit des Lolium im Mehl soll sich aus dem Saponingehalt des Nd. ergeben. Charakteristische Eigenschaften des Saponins: Rk. mit konz. H_2SO_4 (anfangs rot, dann rotviolett) und physiologische Wirkung. Der Geschmack des obigen Nd., welchen einige Handbücher als „brennend bitter“ bezeichnen, ist nicht bitter, sondern brennend und erregt Kratzen im Halse. Die anderen Erkennungszeichen von PETERMANN, wie Reduktion von $AgNO_3$ und FEHLING'scher Lsg., Fällung mit Bleizucker, Nichtfällung mit Tannin und Nichtkoagulieren beim Kochen sind gegenstandslos, da Mehl aus reinem Roggen nach obigem Verf. behandelt, einen Nd. giebt, der dieselben Rkk. liefert. Einziger Unterschied sind die Saponinrkk. (Pharm. Z. f. Rufsland 35. 282. 12/5.) v. SODEN.

P. J. L. Reijnen, *Trennung einiger organischer Verbindungen.* Vf. bemühte sich, für eine Reihe der vielen neuerdings in den Arzneischatz aufgenommenen org. Verbb. analytische Trennungsmethoden aufzufinden. Seine Unters. erstreckte sich auf Acetanilid, Antipyrin, Betol, Exalgin, Methacetin, α-Naphtol, β-Naphtol, Phenacetin, Resorcin, Saccharin, Salipyrin, Salol, Sulfonal, Tetronal, Thymol, Trional. Es sind zwar für die meisten dieser Stoffe charakteristische Rkk. bekannt, durch Anwendung gewisser Gruppenreagenzien einzelne Gruppen abzutrennen u. in diesen die einzelnen Verbb. unter einander zu trennen, gelang auch Vf. bisher nicht. Auch durch Anwendung von bestimmten Lösungsmitteln oder durch Kombination mehrerer solcher verschiedene charakteristische Gruppen zu bilden, gelang bisher nicht. Sehr schätzenswerte Angaben liefert Vf. über die Rkk. der genannten Stoffe mit einer Reihe von Reagenzien und über die Löslichkeit in einer grofsen Reihe gebräuchlicher Lösungsmittel. Wegen der Einzelheiten mufs leider bei der sehr grofsen Menge derselben auf das Original verwiesen werden. (Forts. folgt.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. 8. 172 bis 190. Juni.) MUHLERT.

A. Petit u. **P. Terrat**, *Über die Caffeïnbestimmung im Thee.* Durch Chlf. oder 80—60%igen A., welche als Extraktionsmittel für das Caffeïn aus dem mit Kalk oder Magnesia versetzten Thee empfohlen worden sind, wird dies Alkaloid nicht quantitativ ausgezogen; bei Verwendung von 98%igem A. entstehen sogar sehr grofse Verluste. Verss. mit Caffeïn haben gezeigt, dafs man nach dem Verf. von COMMAILLE (Eintrocknen eines Teiges von Magnesia mit Caffeïn und Extraktion mit Chlf.) die ganze Masse des verwendeten Caffeïns wiedererhalten kann. Entgegen der Angabe von PAUL mufs man daraus schliefsen, dafs das Caffeïn weder mit CaO, noch mit MgO eine Verb. eingeht. Wenn man nach A. PETIT u. LEGRIP (77. 357) das Chlf. nicht auf trockenes Theepulver, sondern auf das mit h. W. digerierte feuchte Pulver einwirken läfst, so erhält man ein besseres Resultat. Das W. macht nämlich das Caffeïn aus seinen Verbb. frei und gestattet daher dem Chlf., es völlig aufzunehmen. Kalk und MgO sind für die Caffeïnbestimmung zu entbehren, denn man erhält auch ohne diese beiden gute Resultate. Während des Trocknens des Thees vereinigt sich das Caffeïn von neuem zu denjenigen Verbb., aus welchen es das W. abgespalten hatte. GRANDVAL u. LAJOUX verwendeten statt CaO und MgO Ammoniak. Sie vermengen NH_3

mit Ä. u. Thee und ziehen das Caffeïn darauf mit Chlf. aus; aber auch dieses Verf. vergröfsert die Caffeïnausbeute keineswegs, denn das Ammoniak bringt nicht die Spaltung hervor, welche durch das W. allein erzielt wird. Zur Bestimmung des Caffeïns verfährt man folgendermaſsen:

25 g des gepulverten Thees werden mit der dreifachen Menge seines Gewichtes kochenden W. behandelt, welches man $^1/_4$ Stde. mit dem Thee in Berührung läfst, indem man von Zeit zu Zeit schüttelt. Man dampft das W. so weit ab, dafs der Thee beim Pressen zwischen den Fingern noch Feuchtigkeit abgiebt, und zieht dann so lange mit Chlf. aus, bis der Auszug weder einen Nd., noch eine Trübung auf Tanninzusatz giebt. Man destilliert das Chlf. ab, nimmt den Rückstand mit sd. W. auf, filtriert durch ein angefeuchtetes Filter, wäscht dieses sorgfältig aus u. verdampft die Lsg. Das Caffeïn gewinnt man nach diesem Verf. rein genug, um es wägen zu können. Um noch anhängendes Chlorophyll zu entfernen, löst man das Caffeïn in 15 ccm 10%iger Schwefels. auf, filtriert, neutralisiert die Säure mit NH_3, dampft zur Trockne ein, l. den Rückstand in Chlf. u. verdunstet schliefslich das letztere.

Das Verf. ist ferner verwendbar zur Bestimmung von Caffeïn in den Kolanüssen, welche ca. 50% W. enthalten u. gepulvert sofort mit Chlf. extrahiert werden können, im Kaffee, in der Guarana etc. (J. Pharm. Chim. [6.] **3.** 529—34. 1/6.; Bull. Soc. Chim. Paris **15.** 811—15. 20/6.) PROSKAUER.

G. Frerichs, *Über einige Methoden zur quantitativen Bestimmung von Phenol.* Die bekannten Methoden wurden auf ihre Brauchbarkeit untersucht.

1. Methode von KOPPESCHAR, modifiziert von BECKURTS: man läfst auf das zu bestimmende Phenol eine bestimmte Menge Br behufs Darst. von Tribromphenol einw., verwandelt das gleichzeitig gebildete Tribromphenolbrom, $C_6H_2Br_3OBr$, durch KJ in Tribromphenol u. das überschüssige Br in KBr u. titriert das ausgeschiedene J mit $^1/_{10}$ Normalnatriumthiosulfatlsg. zurück. Resultate sehr genau.

2. Methode von SEUBERT: Zu der Lsg. einer bekannten Menge Br wird so lange von der Phenollsg. zugefügt, bis alles Br gebunden ist. Resultate 1,5—3% zu hoch, weil die Bildung von Tribromphenolbrom nicht berücksichtigt wird.

3. Methode von MESSINGER und VORTMANN: Bestimung von Phenol in alk. Lsg. mit J als Trijodphenol; giebt brauchbare Resultate, wenn man nicht nur die Phenollsg., sondern die Mischung von Phenol- und Jodlsg. vorsichtig auf 60° erwärmt und dann kräftig umschüttelt, worauf sofort ein hochroter Nd. entsteht. Schüttelt man bei niedriger Temperatur um, so entsteht zunächst ein gelblicher Nd., welcher Monojodphenol enthält und erst nach einiger Zeit rot wird. Die Resultate differieren dann um 2—3%.

4. Methode von BADER: Titrieren von Phenol mit verd. NaOH-Lauge unter Anwendung von sym. Trinitrobenzol als Indikator; der geringste Überschufs von Alkali erzeugt zwiebelrote Färbung. Letztere ist schwierig zu erkennen, und mufs man zum Vergleich sich eine Fl. aus W., Indikatorlsg. mit etwas Normalnatronlauge herstellen und die Titrierung darauf einstellen. Die angewandte Phenollsg. mufs ziemlich konz. (2%) sein. Unter diesen Bedingungen sind die Resultate genau. (Apoth.-Ztg. **11.** 415—17. Braunschweig, chem. techn. Labor. der techn. Hochsch. v. BECKURTS.) v. SODEN.

P. Dornic, *Eine Milchanalyse.* Vf. stellt das Gutachten eines Apothekers an den Pranger, worin allein aus den Befunden: D. 1,034 und 5,6% Fett bei der Stallprobe und D. 1,032 bei der Marktprobe auf die Reinheit der Milch geschlossen wird. (Rev. intern. falsific. **9.** 89—90.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

B. H. Thwaite, *Über das Schmelzen von Stahl und Eisen in Tiegeln mittels Elektrizität.* Vf. kalkulierte bereits vor sieben Jahren, dafs für das Schmelzen von Stahl 16,05 % der auf elektrischem Wege erzeugten Calorien effektiv ausgenutzt werden, während in den üblichen Schmelzöfen bei der Verbrennung nur 3,09 % der Gesamtwärme ausgenutzt werden. Bei der elektrischen Schmelzung giebt es keine Wärmeverluste durch abziehende Gase oder Dämpfe. Die in den bisher meist üblichen Schmelzöfen auftretenden Übelstände werden durch Anwendung von Gasmaschinen als Antriebsmaschinen für elektrische Generatoren gröfstentheils beseitigt, da die Verbrennung der Gase in diesen Maschinen eine vollständige ist. Der Wärmeverlust durch das Cylinderkühlwasser kann ganz vernachlässigt werden. Die Operationen von der Wärmeentw. bis zur elektrischen Schmelzung sind folgende: a. Verbrennung des Brennstoffes im Cylinder der Maschine. — Umwandlung von Wärme in motorische Energie. — b. Inbetriebsetzung eines elektrischen Gasmotors Umwandlung motorischer in elektrische Energie. — c. Schaffung eines Widerstandes für die elektrische Energie durch Einschaltung eines Luftraumes im Strome, auf welche Art die elektrische Energie in Wärme für Schmelzzwecke umgewandelt wird. — Die unvermeidlichen Verluste lassen sich ziemlich genau berechnen. Die dem Voltabogen entsprechende Temperatur ist auf 7000° zu schätzen. Besonders vorteilhaft ist die Schmelzung nach Vf.'s Verf. in reduzierender Atmosphäre, da beispielsweise Schlackenbildung dabei vollständig ausgeschlossen ist. Gewöhnliche Schmelzung im elektrischen Ofen, System Thwaite-Allen, ermöglicht in kurzer Zeit die Verflüchtigung der Metalloide, z. B. S; auch das Zn des Messings wird schnell verflüchtigt. Die für die Schmelzung nötige Zeit hängt hauptsächlich vom Potential der elektrischen Energie und vom Widerstande, welcher dem Strom entgegengesetzt wird, ab. Die Möglichkeit, die elektrische Energie genau beobachten zu können und zu gleicher Zeit auch die Tiegel, bedingt eine sonst nicht zu erreichende Gleichmäfsigkeit der Schmelzung. Die Spannung des elektr. Stromes soll bei grofser Strommenge (2000—1500 Ampères) schwach sein (50—70 Volts). Für eine ökonomische und leistungsfähige Anlage reicht eine Kraft von 100 e aus. Mit 100 Pferdekräften kann man 10—15 Schmelztiegel mit angemessener Energie versorgen. Bei Verwendung einer gut gebauten Gasmaschine, einer angepafsten Dynamomaschine und sonstiger guter Anlage ist für die Tonne Tiegelstahl 76—102 kg guter Kohle nötig. (The Iron and Coal Trades Review. **1896**. 159; Österr. Z. Berg-Hütt. **44**. 293—95.)
Haefcke.

A. Stift, *Über Fabrikationsversuche zur Herstellung von Melasseschnitzeln nach dem Verfahren von J. Natanson.* Das sog. Natanson'sche Verf. wird von seinem Erfinder Szyfer in der Weise ausgeführt, dafs die abgekühlten Schnitzel mit Melasse systematisch infundiert werden. Die Einzelheiten des Verfahrens sind bereits in den Mitteilungen der chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centralv. f. Rübenz.-Ind. in der Österr. Ung. Monarchie, **24**. (1895) 836 veröffentlicht. Szyfer erwähnt noch, dafs die Methode auf alle Pflanzenstoffe angewendet werden kann, um das W. aus denselben durch dichtere Fll., wie Sirupe und Melassen, zu verdrängen. Vf. hat das Verf. in der A'cser Zuckerfabrik geprüft, und zwar unter ungünstigen Bedingungen, aber trotzdem mit günstigen Ergebnissen. Die Diffusionsbatterie der A'cser Zuckerfabrik besteht aus 14 Gefäfsen mit unterer Entleerung à 28 hl Inhalt und mit Calorisatoren von 7 qm Heizfläche. Von den 14 Gefäfsen der Batterie wurden bei den Verss. 10 Gefäfse mit je 1850 kg Schnittlingen gefüllt, während die vier anderen zum Aussammeln der aus der Batterie abgezogenen dünnen Lsg. (kurz „Lauge" genannt),

dienten. Von diesen 4 Gefäfsen wurden dann entsprechende Mengen der Lauge behufs ihrer Unters. entnommen und zu einem Muster vereinigt. Die Lauge wurde nicht als Dünger verwendet, sondern in den Kanal abgelassen. Das erste Diffusionsgefäfs wurde von unten mit Rohmelasse angestellt und dieselbe über die nachfolgenden 9 Gefäfse in der gewöhnlichen Weise wie bei der normalen Diffusionsarbeit von einem in das andere Gefäfs überströmen gelassen. Die Temperatur erhielt sich dabei auf die von Szyfer vorgeschriebene von 70° R. Die aus den Schnitten durch die Melasse verdrängten Wassermengen wurden zuerst in die leer bleibenden Diffuseure geleitet und dann abgelassen. Die Melassezirkulation dauerte durch alle 10 Gefäfse 3 Stunden, nach welcher Zeit die überschüssige Melasse abgelassen und in die Reservoire geleitet wurde. Diese Melasse war dünnflüssiger und etwas heller, als die verwendete, sie wurde nicht mehr weiter verarbeitet, sondern im Gemenge mit Häckseln und sauren Schnitten verfüttert. Die Melasseschnitzel in der Centrifuge von der anhaftenden Melasse befreit und auf hürdenähnlichen Gestellen getrocknet, ergaben ein ziemlich hartes knollenförmiges Material, das sich leicht zerdrücken liefs. Ein anderer Teil der ausgeschleuderten Melassenschnitzel, nur abgekühlt, erwiesen sich sehr haltbar, obwohl ihre Trockensubstanz nur 78,23% betrug. Die Verfütterung der Melasseschnitzel zeigte sich von günstigem Erfolge begleitet. Von den Analysen seien folgende hier wiedergegeben: 1. die verwendeten Schnitte zeigten folgende Zus.:

Wasser	92,20%	Cu-reduzierende Substanz (als Invertzucker)	0,07%
Eiweifs (N × 6,25)	0,95 „	Sand	0,10 „
Andere N-Substanz	0,06 „	S. als Milchsäure	0,90 „
Reinasche	0,31 „	N-freie Stoffe	3,45 „
Fett	0,06 „	Rohfaser	1,91 „
Rohrzucker	0 „		

2. Zus. der Betriebsmelasse:

$D^{17,5}$. 1,3785 (= 74,3° Blg. oder 40,30° Bé. [neu].).

Wasser	26,91%	Alkalinität (CaO)	0,098%
Zucker	45,00 „	Gesamt-N	0,91 „
Organische Substanz	19,86 „	Eiweifs-N	0,06 „
Carbonatasche	8,23 „	Carbonatasche (auf 100 Teile Trockensubstanz)	11,25% mit 38,91% K_2O
Wirkliche Reinheit	61,6 „		
Reaktion	alk.		

3. Zus. der hergestellten Melasseschnitzel:

Wasser	21,77%	Rohfaser	2,73%
Eiweifs	1,63 „	Reinasche (darin 41,14% K_2O)	8,23 „
Nichteiweifsstickstoffsubstanz	10,31 „	Sand	0,11 „
Fett	0,03 „	Reinasche auf 100 Tle. Trockensubstanz	10,52 „
Rohrzucker	36,60 „		
Nicht näher bestimmte N-freie Extraktivstoffe	18,59 „		

4. Zus. der abgelassenen Melasse ($D^{17,5}$. 1,2389 = 51,1° Blg. oder 28,30° Bé. [neu].).

Wasser	50,80%	Wirkliche Reinheit	53,3%
Zucker	26,20 „	Reaktion	schwach alk.
Organische Substanz	17,17 „	Alkalinität (CaO)	0,002%
Carbonatasche	5,83 „	Gesamt-N	1,34 „
Darin K_2O	43,15 „	Eiweifs-N	0,05 „

Carbonatasche auf 100 Tle. Trockensubstanz 11,85%.

Seine Erfahrungen über das NATANSON'sche Verf. fafst Vf. dahin zusammen, dafs dasselbe in der That die systematische Infusion der abgesäuerten oder selbst der event. bereits schon etwas s. Schnitzel mit Melasse ermöglicht, u. dafs dasselbe daher einer weiteren Prüfung für würdig erachtet werden kann. (Österr.-ungar. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **1896**. Heft II.; Mittlg. d. chem.-techn. Vers.-Stat. Centralver. f. Rübenz.-Ind. u. d. Österr.-ung. Mon. **89**. **90**. u. **91**. 20—27. Wien; Sep. v. Vf.) PROSK.

F. Strohmer (Ref.) und **A. Stift**, *Über den chemischen Reinigungseffekt der Abwässerreinigungsanlage, System A. Proskowetz, in der Zuckerfabrik Sokolnitz.* Das erwähnte System beruht auf der Behandlung der Abwässer mit Kalk, doppelter Berieselung mit der so geklärten Fl. u. wiederholtem Zusatz von Kalk. Der Erfinder ging von der Ansicht aus, dafs alle bisherigen komplizierten chemischen Reinigungsverff. meist nur unbefriedigende Resultate ergeben, und dafs in dieser Beziehung die einfache Behandlung mit Kalk und nachherige Sedimentierung, wenn auch nicht ein vollkommenes, doch noch das praktisch beste Resultat liefert; dafs ferner die Berieselung, richtig angewendet, einen weitgehenden und oft vollkommenen Effekt giebt, letztere Methode aber meist Rieselflächen von bestimmter physikalischer und chemischer Beschaffenheit verlangt, dafs aber selbst im letzteren Falle eine Rieselanlage auch manchmal versagt. Er versuchte daher, die chemische Reinigung mit Kalk mit einer eigentümlich gestalteten Berieselung auf verhältnismäfsig kleinen Flächen zu kombinieren. Die Abfallwässer werden beim Austritt aus der Fabrik mit Kalkmilch versetzt und vorerst in die bekannten geräumigen Absatzteiche behufs Sedimentation geleitet; die so chem. u. mechanisch gereinigten Wässer gelangen in gröfsere Erdgruben, wo sie stagnieren, u. alle durch CaO fällbaren chem. Bestandteile zum Absetzen kommen. Darauf werden sie behufs intensiver Oxydation der in ihnen enthaltenen organ. Stoffe (Kohlehydrate) auf eine oberirdisch (0,50—0,70 m tief) drainierte Ackerfläche gebracht; die Drainrohre dieses Rieselfeldes münden oberirdisch in einen offenen Kanal, so dafs die Luft frei in die Rohre hineinstreichen kann. Da nun das W. nur durch die Stofsfugen in die Röhren treten kann, so wird es in dem Falle, als jene dicht aneinander gereiht sind, nur tropfenweise in das Innere der Rohre eindringen, wodurch das W. mit der Luft in innigste Berührung kommt, und die gel. organ. Substanz sowohl reichliche Gelegenheit zur Oxydation findet, als auch die CO_2 der Luft im Verein mit der durch Oxydation aus den org. Stoffen gebildeten das CaO als $CaCO_3$ ausfällt. Das die Drains verlassende W. reagiert nur noch ganz wenig alk., zumeist sogar neutral. Die Drainröhren dieses Rieselfeldes müssen jedes Jahr gereinigt werden, weil sie leicht durch Absetzen organischer u. anorganischer Stoffe verschlammen.

Das aus der eben beschriebenen Anlage abfliefsende W. wird auf eine kleine, tiefer gelegene Rieselwiese geleitet, welche durch vertikal untereinander angeordnete Drainröhren, entsprechend einem PROSKOWETZ gehörenden Patente, drainiert ist. Diese Anordnung ermöglicht die Verwendung einer viel kleineren Rieselfläche, als das gewöhnl. Verf. beansprucht So ist in der Sokolnitzer Zuckerfabrik zur Bewältigung der Abwässer von einer Rübenverarbeitung von ca. 4000 Meterzentner Rüben pro Tag eine Gesamtrieselfläche von 96 a völlig ausreichend. In dieser zweiten Rieselfläche unterliegen nun die Abwässer jener weiteren Oxydation und Reinigung, wie sie der Berieselungsmethode überhaupt zukommt. Das resultierende Drainwasser gelangt in Sammelbrunnen und aus diesen in einen Hauptbrunnen; hier werden mit Kalkwasser alle fällbaren Stoffe abgeschieden und der Nd. von der Fl. entweder durch Absetzenlassen oder durch geeignete Filter getrennt. Das W. gelangt in dieser gereinigten Form entweder in den öffentlichen Wasserlauf oder wird in den Fabrikbetrieb zurückgeleitet.

Vff. teilen Analysen von dem in den verschiedenen Stadien des Reinigungsprozefses entnommenen W. mit, aus denen folgendes hervorgeht. Entfernt wurden

aus dem Ablauf der Fabrik 98,98% suspend. Stoffe, darunter 99,91% der anorg. u. 93,77% der org. Substanzen, ferner 68,95% der gel. Stoffe, davon 63,08% des anorg. u. 71,80% des org. Teiles derselben, 45,8% NH_3, außerdem 100% des suspendierten N, 74% Kalk und 72,86% Kali. Nach dem Verlassen des ersten oberirdisch drainierten Rieselfeldes waren aus dem Fabrikabwasser 32,79% der suspendierten Stoffe fortgeschafft, und zwar vom anorg. Teil derselben 38,39%, vom org. Teil 0,88%, von den gel. Stoffen 16,03%, von ihrem anorg. Teil 4,68, vom org. 27,89%, vom NH_3 93,19%, dagegen war die Salpeters. bedeutend vermehrt. Das gereinigte Wasser war völlig klar, zeigte erst beim tagelangen Stehen im warmen Zimmer eine kaum wesentliche Trübung u. nicht den mindesten unangenehmen Geruch. Für die Fischzucht erwies sich W. völlig unschädlich. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **1896**. Heft II; Mittlg. d. chem.-techn. Vers.-Stat. Centralver. f. Rübenz.-Ind. in d. Österr.-Ungar. Mon. **89**. **90**. **91**. 28—34. Wien. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Evans, *Die Beseitigung der Salpetersäure im Brauwasser und deren Einfluß auf die Hefe.* Zur Entfernung der Nitrate aus dem W. wird empfohlen, dasselbe mit H_2SO_4 zu zers.; Verss. Vfs. mit Ca-Disulfit und Na_2SO_3 ergaben jedoch keinen Erfolg. Nach vierstündigem Sieden des Wassers mit diesen Salzen war nur eine minimale Menge HNO_2 gebildet worden. — Hefe kann die Nitrate nicht zu Nitriten reduzieren. Ferner wurde gefunden, dafs die Hefe die Nitrate einer Würze nicht assimiliert. Der Einflufs der Nitrate auf den Vergärungsgrad wird aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Saccharometeranzeige vor der Gärung	Saccharometeranzeige nach der Gärung	Vergärungsgrad. Prozente
Würze allein	15,80	4,89	69,05
„ mit 6,65 g KNO_3 im Hektoliter	15,37	4,70	69,42
„ „ 13,30 „ „ „ „	15,30	4,75	68,95
„ „ 19,95 „ „ „ „	15,25	4,90	67,87

(Journ. of the Federated Inst. of Brewing **1896**. 195; Wchschr. Brauerei **13**. 521.) HEFELMANN.

H. Seyffert, *Einiges über Reinzuchthefen und ihre Ernährung.* Die Annahme, dafs die Bierwürze der denkbar günstigste Nährboden für die Hefeorganismen sei, ist nach den Versuchen des Verfassers nicht gerechtfertigt. Um einen rationellen Nährboden zu erhalten, wurden Aschenanalysen von Würze und Hefe angestellt, welche zeigten, dafs die Zus. der Hefeasche in gewisser Relation steht zu derjenigen der Würzeasche. Ganz verschiedene Heferassen verschiedener Herkunft mit ganz verschiedenen Eigenschaften zeigen, in derselben Weise kultiviert, nahezu dieselbe Zus. ihrer Aschen. Die Hefe akkommodiert sich also ihrem anorgischen Nährboden, ändert aber dabei ihre Eigenschaften. Die Gegenwart von Kalk als Nährstoff in der Würze ist es nicht allein, die günstig auf die Hefeernährung wirkt, sondern der Kalk spielt schon beim Weichen und Mälzen, vielleicht auch beim Darren, wahrscheinlich auch beim Maischen eine wichtige Rolle in dem Sinne, daß er den Boden vorbereitet für eine normale Ernährung und Entwicklung der Hefe, und zwar allem Anschein nach durch seine Einwirkung auf die organ. Bestandteile der Würze. Eine Würzeprobe wurde durch Dialyse vom Kalkgehalt möglichst befreit und dann mit Hefe zur Gärung angestellt; hierbei trat starke „Blasengärung" auf. Vielleicht bietet dieser Versuch einen Ausgangspunkt, um den Ursachen der immer noch rätselhaften Erscheinung der Blasengärung auf die Spur zu kommen. (Z. ges. Brauw. **19**. 318—22. Lab. d. Kalinkinbrauerei Petersb.) PROSKAUER.

Otto Reinke, *Das Haltbarmachen ober- und untergäriger Biere in Flaschen und Fässern.* Vf. hebt die vielfachen Nachteile des Pasteurisierens bei 56° R. in Flaschen hervor: Flaschenbruch, Brotgeschmack, mangelhafte Haltbarmachung je nach Stellung der Flaschen, Eiweifsausscheidungen und Kohlensäureverluste durch Eintrocknen der Korke. Das Pasteurisieren untergärigen Bieres in Fässern hat seine besonderen Schwierigkeiten: Infektion beim Umfüllen und zu hoher Preis besonderer Versandgefäfse. Weit erheblicher sind aus naheliegenden Gründen die Schwierigkeiten, obergärige Biere zu konservieren. Vf. teilt danach mit, dafs durch praktische Kombination verschiedener Apparate H. GRONWALD, Berlin, Schönhauser Allee 32, ein geeignetes Verf. erfunden hat, unter- und obergärige Biere haltbar und letztere auch vom Fafs schenkbar zu machen. Auf die Art des Verf. wird nicht näher eingegangen. (Wochenschrift für Brauerei **13**, 552.) HAEFCKE.

L. Darmstädter und **J. Lifschütz**, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung des Wollfettes.* III Mitt. (Vergl. **96**. I. 400 u. 982.) Der früher erwähnte A. $C_{18}H_{20}O$, ist kein A., sondern das lactonartige Zersetzungsprod. $C_{30}H_{58}O_3$ einer S. $C_{30}H_{60}O_4$; auch der Körper $C_{11}H_{22}O$ scheint kein A. zu sein. Diejenige Fettmasse, welche von der früheren Behandlung des Wollfettes zurückgeblieben war, wurde nach Pat. 76613 mit Fuseöl behandelt und daraus das *Wollwachs* dargestellt. Dasselbe wurde mit $^1/_2$ bis $^1/_1$ Normal alkoh. KOH auf dem H_2O-Bade rasch und völlig verseift; aus dem verseiften Prod. wurden die AA. mit PAe. ausgeschüttelt (26—30 °/₀ des Wachses). Durch waschende Behandlung der zurückbleibenden Seifenmengen mit A., bis das Filtrat sich mit W. nicht mehr trübt, gewinnt man eine weifse, in A. unl. Seife und eine in A. l. Seife, welch' letztere sich durch W. in 2 Gruppen trennen läfst, über deren Unt. demnächst berichtet wird. — I. Die in A. unl. Seife, im Vakuum getrocknet und mit Aceton gereinigt, beträgt 33—36 °/₀ des Wachses, sie ist wl. in sd. A., ll. in verd. W., A. u. zll. in W. (letztere Lsg. nur in Ggw. von A. beständig). Die aus der Seife abgeschiedene S. hat die Zus, einer Dioxys., $C_{30}H_{60}O_4$, und wird *Lanocerins.* genannt; sie zeigt grofse Neigung zur Lactonbildung und wird aus der mit W. verd. w. alkoh.-wss. Lsg. der Seife durch Fällen mit verd. HCl abgeschieden, rasch filtriert und gewaschen. Kleine Mengen des dabei entstandenen Lactons werden mit w. Ä. extrahiert. Die S. ist swl. in W., k.A., in wss. Alkk. u. w. Bzl.; sie schm. unter Verlust von 1 H_2O bei 104—105° zu dem inneren *Anhydrid* der Lanocerins., $C_{30}H_{58}O_3$ (entstanden wahrscheinlich durch Wasseraustritt aus beiden OH-Gruppen), welches mit verd. Mineralss. beim Kochen in das Lanocerinlacton übergeht. Kocht man Lanocerins. mit wss. HCl, so entsteht das neutrale, in sd. A., Ä., Eg. etc. ll. *Lanocerinlacton*, $C_{30}H_{58}O_3$, F. 85,5—85°, welches kein Alk. absorbiert. Lanocerins. bildet mit A., unter Zusatz von kons. HCl gekocht, eine in A. swl. Substanz, F. 95—97° (aus Bzn. u. A.), von noch unbekannter Zus. — II. Aus der durch Extraktion mit PAe von der Seifenm. getrennten Körpergruppe wurden 3 Körper, nämlich Cholesterin, (4—5 °/₀ des Wachses), Cerylalkohol (?) und eine Substanz F. 66—68° isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1474—77. 8/6. [Mai.] Martinikenfelde-Berlin, Lanolinfabrik). v. SODEN.

R. Ed. Liesegang, *Brenzkatechin zur Entwickelung des Aristopapieres.* Vf. benutzt für die Negativentwickelung folgende 2 Lsgg.: a. W. 250 g, kryst. Natriumacetat 50 g. — b. A. 200 g, Brenzkatechin 10 g. — Vor dem Gebrauch werden gleiche Mengen derselben gemischt und mit W. verd. Der Grad der Verdünnung richtet sich nach der Belichtungszeit u. danach, ob man die Bilder weich oder kontrastreich haben will. Für ersteren Zweck ist eine Mischung a. 10, b. 10, W. 50; für letzteren a. 25, b. 25, W. 50 geeignet. Bei Benutzung desselben Entwickers wurden die Abdrücke um so weicher, je kürzer sie ankopiert waren. Die Bilder bleiben so lange im Bade, bis sie etwas kräftiger geworden sind, als sie später sein sollen. Man kann

mehrere auf einmal hervorrufen, da der starke Alkoholgehalt das Ansetzen von Luftblasen verhindert. Nachdem man den Entwickler mit W. abgespült hat, läfst man das gewöhnliche Thonfixierbad folgen. Man erhält darin das gewöhnliche „Photographiebraun“. Das blofse Fixierbad kann man nicht anwenden, da das Bild darin stark zurückgeht und einen unschönen, lehmbraunen Ton annimmt. In dieser Beziehung steht das Brenzkatechin dem Pyrogallol am nächsten. (Photogr. Arch. 37. 131. 1/6.) PROSKAUER.

H. Kast und **F. Rose**, *Über die Zusammensetzung des in Erdöllampen sich bildenden Gasgemisches und des Entflammungspunktes des Erdöles* (Forts. v. S. 142). In weiteren Versuchen wurden für andere Brenner die Maximaltemperatur des Öles während der Brenndauer der Lampe ermittelt. Bei Verwendung eines amerikanischen Öles von 26,5° Entflammungspunkt wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Bezeichnung des Brenners	Maximal-temperatur des Öles	Zimmer-temperatur	Mittlere Lichtstärke Hfl.	Ölverbrauch pro Hfl.-Stde. Gramme
Prometheus, 15 Linien . .	40,0	21	29,0	2,15
Doppelblitz, 30 Linien . .	38,5	„	34,0	2,10
Prometheus, 20 Linien . .	40,0	„	77,0	2,18
Adlerbrenner, 20 Linien. .	40,0	„	35.0	2,17
Central Vulkan, 16 Linien.	42,5	„	18,0	3,81
Sonnenbrenner, 15 Linien .	32,0	„	24,3	2,29
HINK's Patentflachbrenner.	34,0	„	29,0	2,65

Die über Explosivität des Gasgemisches ausgeführten Verss. geben wahrscheinlich zu günstige Resultate, weil beim Überführen des Gasgemisches in die Explosionspipette, Abkühlung des Gases u. Verminderung der KW-stoffe in demselben erfolgen konnte. Durch Steigerung der Öltemperatur in dem Ölbehälter der Lampe wurden explodierende Gasgemische erhalten, und zwar mit Öl vom Entflammungspunkt 24° bei 35—40°, mit Öl von 26° Entflammungspunkt bei 45—50°, mit Nobelöl bei 50 bis 55°; Kaiseröl gab bei 95° kein explosives Gasgemisch. Durch die von der Flamme angesaugte Aufsenluft wird jedoch das aus dem Ölbehälter gegen den Brenner zu austretende Gasgemisch so stark verdünnt, dafs die Explosionsgefahr sehr herabgesetzt wird. Füllte der Docht den Brenner nicht gut aus, so dafs von der Flamme zum Bassin der Lampe ein Kanal vorhanden, so trat bei den Verss. Explosion ein, sobald das Öl genügend hohe Temperatur erreicht hatte. Aus den Versuchsresultaten leiten die Vff. eine Erhöhung der Entflammungspunktes auf mindestens 40° ab, um die nötige Sicherheit gegen Explosionen zu garantieren. Durch gesetzlich vorgeschriebene Verbesserungen der Erdöllampen würde die Flammpunktserhöhung keineswegs unnütz gemacht, da nicht die Lampenexplosionen, sondern die leichte Entflammbarkeit der Petrolsorten Grund für die überwiegende Mehrheit der durch Erdöl veranlafsten Unfälle sind, wie Vff. an einigem statistischen Material zeigen. (J. f. Gasbel. 39. 364—68. 6/6.) SCHMITZ-DUMONT.

Richard Kissling, *Über einheitliche Untersuchungsmethoden zur Wertbestimmung der Erdölprodukte.* Infolge der Anregung von ZALOZIECKI (**95**. II. 853) teilt Vf. einige von ihm angewandte, gröfstenteils schon an anderen Stellen veröffentlichte Untersuchungsmethoden mit. Es werden behandelt: 1. Die Wertbestimmung der Benzine durch fraktionierte Destillation. 2. Prüfung von Rohbenzin auf seinen Gehalt an mit H_2SO_4 reagierenden Bestandteilen. 3. Prüfung der Leuchtöle durch fraktionierte Destillation. 4. Bestimmung der Farbe u. des Paraffingehaltes der Leuchtöle, des E. der dünnflüssigen Schmieröle (Maschinenöle), des F. der dickflüssigen

Schmieröle (Zylinderöle), des Flüssigkeitsgrades der Schmieröle, der Konsistenz des Maschinenfettes und des E. von Paraffin. — In der Einleitung wird ein Aufsatz von LEOPOLD SINGER: „Über die Notwendigkeit der Feststellung einheitlicher Untersuchungsmethoden in der Petroleumindustrie“ (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 29) kritisiert. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **1896**. Nr. 42. 113—22. 5/6.) HESSE.

Leopold Singer, *Entgegnung zur vorstehenden Arbeit.* Polemik ohne neue Verss. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **1896**. Nr. 42. 122—27. 5/6.) HESSE.

Patente.

K. Goldschmidt, Köpenick. *Darstellung von Formiaten.* Merz u. Tibiriçá (Ber. Dtsch. d. chem. Ges. **13**. 23) haben gezeigt, daſs die Herstellung von Formiaten gelingt, wenn man Kohlenoxydgas bei höherer Temperatur (etwa 230°) über Natron (vorteilhaft in Form von Natronkalk) leitet. Gemäſs vorliegender Erfindung findet die Einw. bei niederer Temperatur und mit besserer Ausbeute statt, wenn man das Kohlenoxyd auf die betreffende Base (Ätzalkali oder alkalische Erde) bei einem Überdruck von mindestens einer Atmosphäre einwirken läſst. (Patentbl. **17**. 344. DRP. 86419 20/11. 94.)

H. Reichardt u. Julius Bueb, Dessau. *Darstellung von Cyanverbindungen aus Schlempe.* Verschiedenen ähnlichen Verfahren gegenüber, z. B. dem von Vincent, ermöglicht das vorliegende die direkte Gewinnung von Cyanverbindungen aus Schlempe. Man verkohlt letztere und leitet die sich entwickelnden Gase durch ein Chamottekanalsystem, das bis auf Rot- oder Weisglut erhitzt ist. Hierdurch bildet sich direkt Cyanammonium. Auſserdem wird der üble Geruch der entwickelten Gase gänzlich zerstört. (Patentbl. **17**. 411. DRP. 86913. 25/10. 94.)

E. Fischer, Berlin, *Darstellung von Derivaten des Xanthins aus alkylierten Harnsäuren.* Alle früheren Verss., die Harns. in Xanthin zu verwandeln, sind erfolglos geblieben. Nach vorliegender Erfindung behandelt man Dialkylharnss., welche die beiden Alkyle im Alloxankern enthalten, mit den Halogenverbb. des Phosphors (z. B. einem Gemenge von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid), wobei Halogenverbb. entstehen, welche durch Reduktion leicht in Homologe des Xanthins umgewandelt werden können:

$$\text{I. } C_5H_2R_2N_4O_3 + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_5HR_2ClN_4O_2.$$
$$\text{II. } C_5HR_2ClN_4O^2 + H^2 = C_5H_2R_2N_4O_2 + HCl.$$

Geht man von der Dimethylharns. aus, welche durch Lösen der Dimethylpseudoharns. in der dreifachen Menge geschmolzener Oxals. und rasches Erhitzen auf 170° gewonnen wird, so ist das resultierende Dimethylxanthin identisch mit dem von KOSSEL im Thee aufgefundenen Theophyllin, und das (bei Anwendung der Chlorverbb. des Phosphors) chlorhaltige Zwischenprodukt ist dementsprechend Chlortheophyllin. Die so resultierenden Xanthinderivate, ebenso wie die halogenhaltigen Zwischenprodd. können noch ein drittes Alkyl aufnehmen; aus Theophyllin entsteht dabei nach der Beobachtung von KOSSEL Caffeïn, aus Chlortheophyllin entsteht Chlorkaffeïn, das, wie schon bekannt ist, mit gröſster Leichtigkeit durch naszierenden Wasserstoff in Caffeïn verwandelt wird. Die so gewonnenen Produkte sollen ebenso wie das Caffeïn für therapeutische Zwecke oder als Genuſsmittel verwendet werden. (Patentbl. **17**. 362. DRP. 86562. 23/4. 95.)

A. Nikiforoff, Moskau, *Zerlegen der flüssigen Kohlenwasserstoffe zwecks Benzolgewinnung.* In den zur Überführung fl. Kohlenwasserstoffe in Bzl. dienenden Retorten muſs ein Druck von etwa 2 Atm. herrschen, soll die Überführung in Bzl. in gewünschter Weise gelingen. Da es nun gewisse Vorteile bietet, wenn die zur Aufnahme des entstandenen Bzls. dienende Vorlage nur auf Atmosphärendruck gestellt ist, so wird dies nach vorliegender Erfindung dadurch erreicht, daſs Retorten und

Aufnahmegefäfs nur durch eine kleine Öffnung mit einander kommunizieren, nötigenfalls durch einen verschiebbaren Stab mit feiner Spitze von Verstopfung stets frei gehalten werden kann. (Patentbl. **17**. 306. DRP. 85 884. 12/3. 95.)

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann, Els. *Herstellung von künstlichem Moschus.* An Stelle der nach dem Hauptpatente anzuwendenden Kohlenwasserstoffe (Butyltoluol u. Butylxylol, welche in der bei 170—2.. sd. Fraktion ihres Erzeugungsgemisches vorhanden sind) werden m-Brombutyltoluol, m-Chlorbutyltoluol u. m-Jodbutyltoluol nitriert. Die so erhältlichen Trinitroderivate dieser m-Halogenbutyltoluole besitzen einen intensiven Moschusgeruch u. sollen daher als Riechstoffe Verwendung finden. Das Trinitrobrombutyltoluol schmilzt bei 1.., die entsprechende Chlorverbindung bei 82° und die entsprechende Jodverb. bei 1.. (Patentbl. **17**. 361. DRP. 86 447. 7/3. 95. — V. Zus.-Pat. zu 47 599.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung von p-Amidobenzaldehyd, sowie von im Kern substituierten p-Amidobenzaldehyden.* Wird p-Nitrotoluol oder ein Substitutionsderivat desselben mit einer Lsg. von Schwefel in wss.-alkoh. Natron- oder Kalilauge, in wss.-alkoh. Schwefelnatrium oder -kalium oder in rauchender Schwefels. erhitzt, so findet eine Wanderung von Sauerstoff von der Nitro- zur Methylgruppe u. zugleich völlige Reduktion der ersteren statt, u. man erhält p-Amidobenzaldehyd (neben etwas p-Toluidin), bezw. dessen Substitutionsprodd. p-Nitro-o-chlortoluol und p-Nitrotoluolsulfos. liefern auf diese Weise den o-Chlor-p-amidobenzaldehyd, bezw. die p-Amido-o-benzaldehydsulfosäure. (Patentbl. **17**. 411. DRP. 86 874. 11/5. 95.)

C. F. Böhringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, *Darstellung von Vanillin.* Die Spaltung der Vanillinäther vom Typus des Benzylvanillins in dem durch Patent 65 937 geschützten Verf. zur Darst. von Vanillin kann statt durch einen großen Überschufs an wss. Salzs. auch durch geringe Mengen einer Halogenwasserstoffs. oder Schwefels. in Ggw. eines A. bewirkt werden. In diesem Falle setzt sich bei Anwendung einer Halogenwasserstoffsäure das entstandene aromatische Halogenalkyl (z. B. Benzylchlorid) mit dem vorhandenen A. um in einen Benzyläther (z. B. Benzyläthyläther) u. in die entsprechende S., welch' letztere wieder spaltend auf Benzylvanillin einwirkt. (Patentbl. **17**. 396. DRP. 86 789. 3/7. 95. — Zus.-Pat. zu 65 937. 18/12. 9.)

A. Classen, Aachen, *Darstellung von Jodderivaten des Phenolphtaleïns.* Nach diesem Verf. wird das Phenolphtaleïn nicht, wie nach Patent Nr. 85 930, in alkal. Lsg. von Natron- oder Kalihydrat oder Ammoniak jodiert, sondern man bringt das in wss. Lsgg. von borsauren Salzen, Biboraten, Phosphaten oder Pyrophosphaten gel. Phenolphtaleïn mit freiem Jod in Jodkalilsg. oder einem anderen Lösungsmittel für Jod oder mit Jodkali oder jodsauren Salzen unter Anwendung eines das Jod frei machenden Mittels in Berührung. Bei dieser Operationsweise vollzieht sich die Jodierung in einer ausgesprochen sauren Lsg., da die in den oben genannten Salzen enthaltenen SS., durch die Einw. des Jods in Freiheit gesetzt, eine nachweisbar saure Rk. der Fl. hervorrufen und somit die sofortige Abscheidung des Tetrajodphenolphtaleïns bedingen. Der Jodkörper ist ein vorzügliches Ersatzmittel für Jodoform bei der Wundbehandlung, ist absolut ungiftig, sowohl äufserlich, wie innerlich angewendet, und ist durchaus nicht reizend. (Patentbl. **17**. 306. DRP. 86 069. 22/7. 9.)

J. Tcherniac, Freiburg i. Br., *Darstellung von Phtalsäure und Phtalonsäure.* Nach der Patentschrift Nr. 79 693 erhält man bei der Oxydation von Naphtalin mittels Permanganaten ein Gemisch von Phtals. und Phtalons. Nach vorliegender Erfindung kann man das Permanganat mit grofsem Vorteil durch Manganat ersetzen, sobald man in genügend verd. Lsg. arbeitet, und zwar enthält dann das gewonnene Phtalsäure-Phtalonsäuregemisch um so mehr Phtalons., je mehr W. man angewendet hat. (Patentbl. **17**. 411. DRP. 86 914. 11/11. 95.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Phenylamido-α-naphtolsulfosäuren.* In derselben Weise, wie die γ-Amidonaphtolsulfos., läfst sich auch β_1-Amido-α_4-naphtol-β_2-β_3-disulfos. durch Erhitzen mit Anilin u. salzsaurem Anilin auf 160° in eine Phenylamidonaphtoldisulfos. überführen. Nach dem Neutralisieren der Reaktionsfl. fällt das Dinatriumsalz der Phenylamidonaphtoldisulfosäure in Form schwach gelblicher Blättchen aus. Durch Chlorkalklsg. wird die neutrale Lsg.

Phenylamidonaphtoldisulfos. braunrot gefärbt. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Mit salpetriger S. verbindet sie sich zu einer Nitrosaminverb., die in W. sll. ist. Die S. reagiert leicht mit Diazo- und Tetrazoverbb. unter Bildung wertvoller Farbstoffe. (Patentbl. **17**. 306. DRP. 86 070. 31/10. 95. — Zus.-Pat. zu 79 014. 28/4. 94.; vergl. C. **95**. I. 720.)

Kalle & Co., Biebrich a. R., *Darstellung geschwefelter Basen aus m-Diaminen.* Die primären m-Diamine liefern, in einem Lösungsmittel mit Schwefel gekocht, unter lebhafter Entw. von Schwefelwasserstoff wohl charakterisierte, schwefelhaltige Basen. Als Lösungsmittel dient im allgemeinen A.; man kann denselben aber auch durch andere Lösungsmittel, wie W., Holzgeist, Bzl., Eg. etc., ersetzen. Ein Zusatz von Alkali begünstigt im allgemeinen den Verlauf der Rk. Die neuen Prodd. finden zur Darst. von Farbstoffen Verwendung. (Patentbl. **17**. 307. DRP. 86 096. 15/11. 94.)

Chemische Fabrik Griesheim, Frankfurt a. M., *Herstellung von Hexanitrodiphenylamin.* Vorteilhafter als nach den bisherigen Verff. läfst das Hexanitrodiphenylamin sich herstellen, wenn man das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin — erhalten aus Dinitrochlorbenzol und Anilin — zu seiner Darst. benutzt. Die Nitrierung dieses Körpers wird zweckmäfsig in zwei Stadien vorgenommen, wobei man zuerst mit dünner Salpeters. ein Zwischenprod. gewinnt, das dann, ohne vorher isoliert zu werden, durch Erhitzen mit einer stärkeren Salpeters. in das Hexanitrodiphenylamin übergeht. Man vermeidet auf diese Weise die Entstehung harziger Nebenprodd. und erhält sofort ein reines, hellgelbes, krystallinisches Prod., das besonders auch vollständig frei von Schwefels. ist. (Patentbl. **17**. 343. DRP. 86 295. 12/7. 95.)

R. Nietzki, Basel, *Darstellung von m-Nitranilinsulfosäure u. ihren Homologen.* Das m-Dinitrobenzol u. seine Analogen werden durch Alkalisulfite leicht angegriffen, indem eine Nitrogruppe zur Amidogruppe reduziert wird, während gleichzeitig eine Sulfogruppe in den Kern tritt. Es entsteht auf diese Weise eine Monosulfos. des m-Nitranilins. Die Einw. erfolgt in neutraler wss. Lsg. unter Erwärmen. Aus der Reaktionsfl. wird die neue S. durch Salzs. in gelblichen Nadeln abgeschieden. Die m-Nitranilinsulfos. bildet in reinem Zustande fast farblose, in k. W. swl., nicht unzersetzt schmelzbare Nadeln. Sie löst sich leicht in freien kohlensauren, sowie essigs. Alkalien. Durch salpetrige Säure wird sie in eine swl. Diazoverbindung verwandelt. (Patentbl. **17**. 343. DRP. 86 097. 28/2. 95.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a/M., *Darstellung von Nitrosoverbindungen der Metaamidophenole.* Behandelt man Acetyl-m-amidophenol mit Nitrit in stark saurer Lsg., so scheidet sich — wohl unter vorübergehender Bildung eines unbeständigen Nitrosamins — ein krystallin. Nd. von Nitrosoacetyl-m-amidophenol aus, welches durch Verseifung Nitroso-m-amidophenol selbst liefert. Dieses Verf. ist von allgemeiner Gültigkeit. Unter Anwendung der m-Amidokresole, $CH_3:NH_2:OH = \begin{cases}1:2:4\\1:4:2\end{cases}$, erhält man die entsprechenden Nitroverbindungen.

Die so erhältlichen neuen Nitrosokörper zeigen basische u. saure Eigenschaften; sie lösen sich in verd. Natronlauge mit stark gelber, in verd. Mineralss. mit weniger intensiver Farbe auf. Die basischen Eigenschaften des Nitrosoamido-o-kresols sind abgeschwächt, so dafs die Mineralsäuresalze derselben mit W. leicht dissociieren. Aus Spiritus werden die Nitrosobasen gut krystallisiert erhalten; die FF. liegen hoch u. sind wegen gleichzeitiger Zers. nicht charakteristisch. In W. sind die Nitrosobasen, besonders die dem m-Amidophenol entsprechenden, etwas l. u. können durch Kochsalz aus der Lsg. abgeschieden werden. Sämtliche neuen Nitrosoverbb. sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **17**. 343. DRP. 86 068. 16/3. 94.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von p-Diamidodiphenylaminsulfosäuren.* Eine Sulfos. des p-Diamidodiphenylamins, die in hervorragender Weise zur Darst. von wertvollen Farbstoffen befähigt ist, wird erhalten, wenn man die aus p-Nitrochlorbenzol durch Sulfieren entstehende o-Chlor-a-m-nitrobenzolsulfos. mit p-Phenylendiamin kondensiert u. die so gebildete p-Nitro-p-amidodiphenylamin-o-sulfos. reduziert. Die Reduktion dieser Nitroamidosulfos. kann sowohl in alk., als auch — und zwar vorteilhafter — in saurer Lsg. vorgenommen werden. Sie erfolgt in allen Fällen glatt. Aus der Reduktionsfl. scheidet die Säure sich in

weifsen Flocken, welche bald krystallinisch werden, aus u. kann zur Reinigung aus W. umkrystallisiert werden. Der oxydierenden Wirkung der Luft gegenüber zeigt sie eine ziemlich grofse Beständigkeit. Die neue S. soll zur Darst. von Farbstoffen verwendet werden. (Patentbl. **17**. 343. DRP. 86 250. 16/11. 94.)

Paul Becker, Moskau, *Darstellung beständiger naphtalinsulfosaurer Tetrazosalze.* Statt nach dem Verf. des Hauptpatentes die Tetrazosalze auf die Salze der Naphtalinsulfosäuren einwirken zu lassen, kann man die naphtalinsulfosauren Tetrazoverbb. auch in der Weise darstellen, dafs man die Tetrazochloridlsg. direkt in die verd. Naphtalinsulfoschmelze giefst. Die Körper fallen dann in gröfster Reinheit krystallinisch aus. (Patentbl. **17**. 344. DRP. 86 367. 10/9. 95. — Zus.-Pat. zu 81 039. 8/3. 94.; vgl. C. **95**. II. 71.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung der β_1-β_2-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure.* Erhitzt man die beim Sulfonieren der Amidonaphtolmonosulfosäure R des Patentes Nr. 53076 entstehende β_1-β_2-Amidonaphtoldisulfosäure mit Ammoniak unter Druck und verschmilzt die entstandene β_1-β_2-Naphtylendiamindisulfosäure mit Alkalien, so entsteht glatt und frei von Isomeren die β_1-β_2-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure. Die freie S. ist in W. und A. unl.; ihre Alkalisalze sind in W. ll. mit schwach blauvioletter Fluoreszenz. Mit Diazoverbb. vereinigt sich die neue S. sowohl in saurer, als auch in alk. Lsg. zu sehr kräftigen Farbstoffen. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe sind nicht identisch, die Nüancen der in alk. Lsg. dargestellten Farbstoffe sind röter, bezw. blauer als diejenigen, der in saurer Lsg. gebildeten. (Patentbl. **17**. 361. DRP. 86 448. 27/4. 95.)

A. P. Edinger, Freiburg i. Br., *Darstellung von Metalldoppelsalzen der Rhodanate und Alkylrhodanate des Pyridins und Chinolins und ihrer Derivate.* Die Rhodanate und Alkylrhodanate des Pyridins und Chinolins und ihrer Derivate können in Form ihrer Zink- und Wismutrhodanatdoppelsalze besonders für therapeutische Zwecke nützliche Verwendung finden. Zu ihrer Darst. werden Lösungen der Rhodanate oder Alkylrhodanate der Basen mit Lösungen von Zink-, bezw. Wismutrhodanat gemischt. Die Zinkdoppelrhodanate sind gut krystallisierende, in h. W. ll., weifse oder gelbrote Verbb., deren Zus. der allgemeinen Formel (Basis $RSCN)_2.Zn(SCN)_2$ entspricht. Die Wismutdoppelrhodanate von der allgemeinen Formel (Basis $RSCN)_3.Bi(SCN)_3$ sind gelblich bis rot gefärbt, schmelzen teilweise unter W. und sind auch in h. W. wl. (Patentbl. **17**. 307. DRP. 86 148. 28/3. 95.)

P. Fritsch, Marburg i. H., *Darstellung von i-Chinolinderivaten.* In gleicher Weise wie die Verbb. des Amidoacetals mit m-Äthoxy- und m-Methoxybenzaldehyd des Hauptpatentes führen auch die Verbb. des Amidoacetals mit Piperonal und m-Oxybenzaldehyd, das Piperonal- und m-Oxybenzaldehydamidoacetal, unter der kondensierenden Einw. der Schwefels. zu Isochinolinderivaten. Mit o- und p-Oxybenzaldehyd u. mit Derivaten dieser gelingt die Umwandlung in Isochinolinderivate nicht. Das aus Piperonal erhältliche Isochinolinderivat bildet feine Nadeln vom F. 124°; die Lösungen der Salze fluoreszieren. Das aus m-Oxybenzaldehyd erhältliche Oxyisochinolin krystallisiert in Blättchen vom F. 226—227°. Die neuen Isochinolinderivate sollen für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden. (Patentbl. **17**. 362. DRP. 86 561. 9/10. 94. — Zus.-Pat. zu 85 566. 14/7. 94.; vgl. C. **96**. I. 1215.)

A. P. Edinger, Freiburg i. Br., *Darstellung von Chinolinrhodanat.* In dem Verf. des Hauptpatentes werden die Salze der Alkylammoniumbasen des Chinolins, Pyridins u. Isochinolins, sowie ihrer Derivate ersetzt durch die Salze des Chinolins. Das Chinolinrhodanat bildet farblose Krystalle vom F. 140°, ist in W. und A. wl. und zeichnet sich durch antibakterielle Eigenschaften aus. (Patentbl. **17**. 324. DRP. 86 251. 4/12. 94. — Zus.-Pat. zu 80 768. 24/5. 94.; vgl. C. **95**. II. 204.)

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung von Brom- und Jodhämol.* Eine von den Blutkörperchenhüllen befreite Lsg. von Blut wird mit einer wss. oder alkoh. Lsg. von Brom oder Jod, ev. unter Neutralisation der entstehenden S. durch Alkali, bei einer 0° nicht erheblich übersteigenden Temperatur gefällt. Das Brom- u. Jodhämol enthalten das Halogen in gebundener, im Organismus aber leicht abspaltbarer Form u. sollen daher als Arzneimittel Anw. finden. (Patentbl. **17**. 395. DRP. 86 714. 26/6. 94.)

Schlufs der Redaktion: den 30. Juni 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 4. 22. Juli.

Apparate.

A. Mc. Gill, *Über die Benutzung der Westphalwage.* Beim Gebrauch der Westphalwage bei Cylinderölen hat Vf. beobachtet, dafs dieselbe weit empfindlicher ist, als die OERTLING'sche Wage. Bei ersterer ist der Senkkörper 4,3 g schwer u. verdrängt 1,02 g W. von 15°, bei letzterer wiegt der Senkkörper 15 g und verdrängt 6,5 g W. von 15°. Die DD. der Senkkörper sind also ca. 4 u. 2. An einer mechanischen Ableitung des Wägeprozesses zeigt Vf., dafs es geraten erscheint, dem ver-

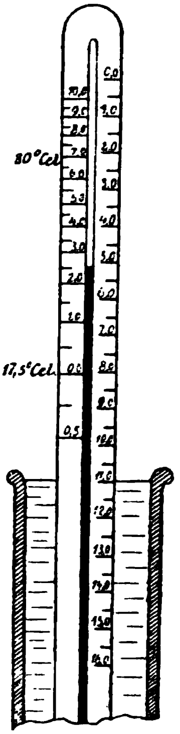


Fig. 12.

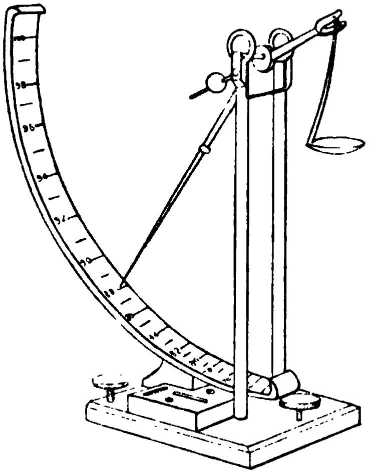


Fig. 13.

schiedenen spezifischen Charakter der zu prüfenden Fll. (der Viskosität etc.) dadurch Rechnung zu tragen, dafs man Senkkörper von verschiedenem Gewicht u. verschiedener D. anwendet. So empfiehlt sich, für viskose Öle, Senkkörper von D. 4 anzuwenden. Es scheint, dafs der absolute Wert vom Gewicht des Senkkörpers in Beziehung zu setzen ist zu dem aufzulegenden Gewicht u. vielleicht auch zu D. u. zur Viskosität der zu untersuchenden Fl. Die Beziehung zur Fl. kann ein für allemal durch den

Vers. festgestellt werden, während diejenige zu dem aufzulegenden Gewicht natürlich wechselt mit jeder Wage. (Analyst **21**. 156—57. Juni. [31/3.] Ottawa. Lab. of the Inland Revenue Departm.) HEFELMANN.

Volquartz, *Spindel mit Korrektionsskala.* Der unter D. R. G. M. 53 564 geschützte Apparat gestattet die direkte Ablesung der Grade bei der Spindelung von Zuckersäften auch bei Temperaturen, die über oder unter 17,5° C. liegen. Der Quecksilberfaden der mit Thermometer versehenen Spindel giebt die Korrektionsgrade an, um welche die Spindelung zur Erlangung der Normaldichte vermehrt oder vermindert werden mufs. In Fig. 12 würde die Normaldichte 11,0° +2,5° = 13,5° Brix sein. Da je nach Art der zu spindelnden Fl. und nach der Konzentration derselben das Verhältnis der Korrektionsgrade ein verschiedenes ist, so müssen die Skalen für jede Spindel besonders auf Grund der vorhandenen Tabellen empirisch eingeteilt werden. Die Punkte 17,5° und 80° C. sind fixiert, um die Stellung des Thermometerfadens gegenüber der Korrektionsskala jederzeit auf ihre Richtigkeit prüfen zu können. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896**. 392—93. Heilbronn.) HAEFCKE.

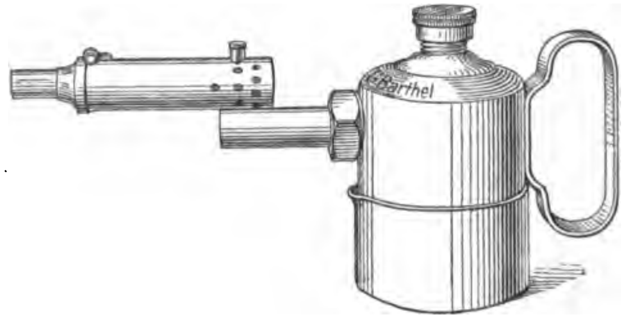


Fig. 14.

Fig. 15.

Robert Law, *Eine Hilfsprobierwage.* Um die zahlreichen, in Probierlaboratorien vorkommenden Wägungen der Goldkörner von der Ansiedeprobe zu vereinfachen, stellt der Vf. vor der eigentlichen Wägung auf der genauen Wage das angenäherte Gewicht jedes Goldkorns auf einer nach Art der Briefwagen eingerichten Hilfswage, Fig. 13, so weit fest, dafs die auf die eigentliche Wage aufzusetzenden Gewichte hierdurch ermittelt werden, und bei der definitiven Wägung nur eine Verschiebung des Reiters, nicht aber ein häufiges Wechseln der Gewichte nötig ist. (J. Chem. Soc. London **69**. 526—30. Melbourne, königl. Münze. Mai.) BODL.

G. Barthel, *Formaldehydlampe für Desinfektionszwecke* (Fig. 14 u. 15). Die Wirkung der Lampe besteht darin, daſs durch einen gewöhnlichen Docht CH_3OH in ein Rohr gesaugt wird, dort zur Verdampfung gelangt u. nun als Dampf unter Mitreiſsen einer genau ausprobierten Menge Luft aus zwei Öffnungen in dem über dem Dochtrohr liegenden Brennrohr ausströmt, woselbst das Gemisch nach dem Entzünden, u. nachdem die Kappe am Brennrohr heruntergeklappt worden ist, unter Zischen als Form-

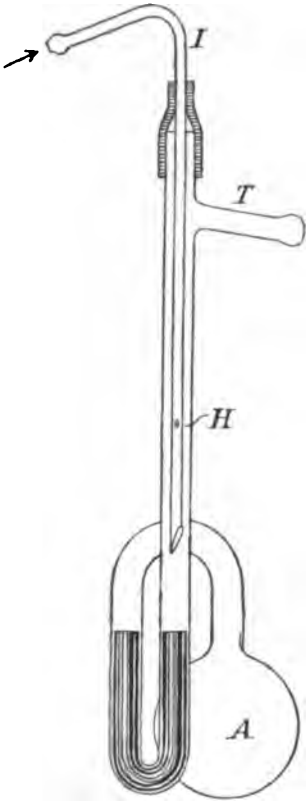


Fig. 16.

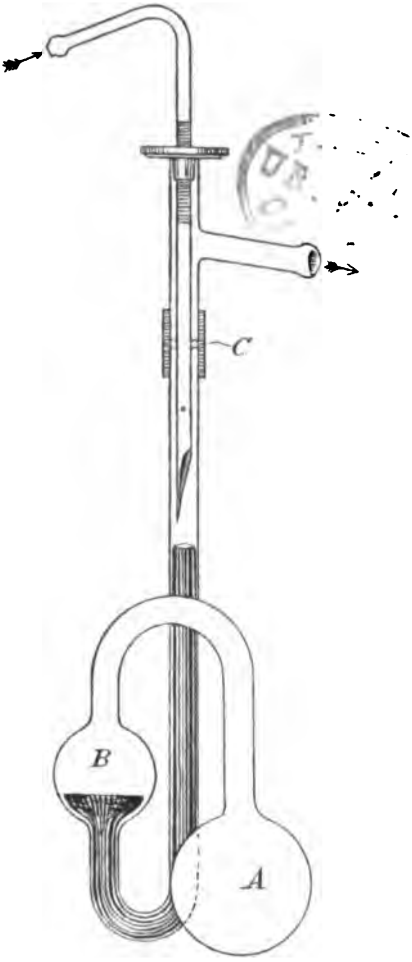


Fig. 17.

aldehyd entweicht. Die im Inneren des Brennrohres verbleibende Flamme verwandelt das aus CH_3OH und Luft bestehende Gemisch fortdauernd in Formaldehyd, solange noch CH_3OH im Behälter vorhanden ist. Nach den bisherigen Desinfektionsverss. genügen 10 g CH_3OH auf 1 cbm Raum nach 24-stündiger Einw. zur Tödtung aller Krankheitskeime. Die Lampen werden von der Firma obigen Namens in 2 Gröſsen, Füllung mit 200 g und 100 g, hergestellt. (Apoth.-Ztg. **11**. 395—96. 3/6. Dresden-Strieſsen.) v. Soden.

L. Saarbach, *Ein einfacher Gasregulator.* Die Konstruktion ist völlig aus den Abbildungen Fig. 16 und 17 ersichtlich; durch Einstellung des Gaszuführungsrohres wird die Temp. innerhalb 1° C. konstant erhalten. Fig. 16 zeigt die für niedrigere Temperaturen, Fig. 17 die für höhere Temperaturen u. geschlossene Bäder geeignete Form. Vor anderen Konstruktionen haben sie auch den Vorteil sehr leichter und schneller Reinigung voraus. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 511—13. Juni. [17/4.].)
SCHMITZ-DUMONT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. E. Linebarger, *Über die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeitsgemischen.* Nach der Methode von NERNST wurden die Dielektrizitätskonstanten folgender Gemische gemessen: von Bzl. mit Äthyläther, Äthylacetat und Kohlenstofftetrachlorid, von Toluol mit Äthylbenzoat, Terpentin u. CS_2, von Chlf. mit Kohlenstofftetrachlorid und CS_2, sowie von CS_2 mit Kohlenstofftetrachlorid und Äthyläther. Meist sind die Konstanten der Mischungen etwas gröfser, als die nach der Mischungsregel berechneten Werte, u. nur in den Gemischen, die Äthyläther enthalten, ist umgekehrt der beobachtete Wert kleiner, als der berechnete. (Z. Physik. Chem. **20**. 131—34. 29/5.)
BODLÄNDER.

G. Oddo, *Schmelzen im elektrischen Ofen.* Stücke von granuliertem Kalk, welche mit W. rasch reagieren, werden in 5 Minuten beim Verweilen im elektrischen Ofen bei einem Wechselstrom von 40 Volt und 120 Amp. nur z. T. geschmolzen. Durch das Verhalten dieser Stücke gegen W. wird erwiesen, dafs der Kalk durch hohe Temperaturen nicht inert gegen W. wird, sondern nur eine Veränderung der molekularen Aggregation durch Schmelzen erleidet. — Durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemisches von SiO_2 u. CaO wird das Calciummetasilikat (Wollastonit) dargestellt. Fein gepulvert erhärtet diese Verb. mit W. nicht. — Calciumorthosilikat, $SiO_2.2CaO$, ebenso dargestellt, erhärtet mit W. auch nicht, ebensowenig ein basisches Silikat $SiO_2.3CaO$. — Wird 1 Mol. SiO_2 und 6 Mol. CaO geschmolzen, so erhält man ein Prod., welches aus einem Gemenge des Orthosilikats und freiem Calciumoxyds besteht. Hieraus geht hervor, dafs auch bei Ggw. von überschüssigem Kalk nur das Orthosilikat bei der Bereitung der Zemente entsteht. (Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5.] **5**. I. 361—64. Rom. Univ. Instit. f. allgem. Chem.) FROMM.

Jean Servais Stas, *Chemische Untersuchungen u. spektroskopische Studien über verschiedene Elemente.* (Schlufs von **96**. I. 1219) Der Schlufs der sorgfältigen Unters. des verstorbenen belgischen Chemikers behandelt die spektroskopische Unters. des Thalliums u. seiner Verbb. Die Thalliumlinien behalten dieselbe Lage im Spektrum, sowohl wenn das Thallium in der Flamme, als wenn es durch den elektrischen Bogen vergast wird. Auch Thallium ist ein wahres, d. h. unzerlegbares Element. (Chem. News **73**. 224—25. 241—42. 249—50. 263—64. 15/5—5/6.) BODLÄNDER.

A. A. Jakowkin, *Über die Dissociation polyhalogener Metallverbindungen in wässeriger Lösung.* Der Vf. hat (**94**. I. 1108) die Dissociation des Kaliumtrijodids in wss. Lsg. aus der Verteilung des Jods zwischen der wss. Lsg. und CS_2 zu bestimmen gesucht und mit BERTHELOT u. JUNGFLEISCH angenommen, dafs der Verteilungskoeffizient von Jod zwischen W. und CS_2 konstant ist. Inzwischen hat aber der Vf. gefunden (**96**. I. 353), dafs diese Konstanz nicht besteht, sondern dafs bei zunehmender Konzentration des Jods der Verteilungskoeffizient von 585 auf 680 steigt, weil die Lsg. in CS_2 neben Molekülen J_2 noch Moleküle J_4 enthält. Unter Berücksichtigung der hieraus sich ergebenden Mengen freien Jods in den wss. Lsgg. folgt für die Dissociation der Moleküle KJ_3 in KJ und J_2 die Geltung der Dissociationsgesetze, insofern sich eine bei wechselnden Konzentrationen nahezu gleich

bleibende Dissociationskonstante berechnen läfst. Die Dissociationskonstante ist nahezu gleichgrofs für Lsgg. von KJ_3, NaJ_3, LiJ_3, $(^1/_2BaJ_2).J_2$, dagegen etwas kleiner für Lsgg. von HJ_3. Indessen sind die Dissociationskonstanten nur für verdünnte Lsgg. direkt vergleichbar. In konzentrierteren Lsgg. wird durch die Ggw. der Salze die Löslichkeit des Jods im W. verkleinert und deswegen der Verteilungskoeffizient zwischen W. u. CS_2 verschoben. Dies wurde direkt durch Verss. über die Verteilung von Jod zwischen CS_2 und Lsgg. von Natriumnitrat und von Natriumsulfat nachgewiesen, und ergab sich auch aus Verteilungsbestimmungen mit Lsgg., die neben Jodkalium Natriumnitrat und Natriumsulfat enthielten. Die Verteilung des Jods erfolgte in diesen Fällen in Übereinstimmung mit dem von SETSCHENOFF (**89**. II. 435) über die Absorption von Gasen in Salzlsgg. aufgestellten Gesetz. Ganz dieselben Beziehungen ergaben sich auch für die Verteilung von Brom zwischen Lsgg. von Kaliumbromid u. anderen Salzen einerseits u. Kohlenstofftetrachlorid andererseits. — Auf ähnlichem Wege wurde ferner die Dissociation der durch Addition der Salze mit Jod oder Brom in den Lsgg. entstehenden Verbb. $NaClJ_2$, $KClBr_2$ und $KBrJ_2$ in ihren wss. Lsgg. untersucht. — Neben den Trijodiden bilden sich wahrscheinlich bei Ggw. von viel Jod auch Polyjodide; namentlich Jodkalium bindet leicht in wss. Lsg. Jod unter Bildung von Pentajodid KJ_5. In allen Beobachtungen fanden die aus den Dissociationsgesetzen und den Verteilungsgesetzen gezogenen Folgerungen Bestätigung. (Z. Physik. Chem. **20**. 19—39. 29/5. Moskau.) BODLÄNDER.

Lachaud, *Beitrag zur Untersuchung der Absorption*. Vf. hat die Absorptionserscheinungen bei der Tierkohle untersucht. Dieselbe absorbiert an der Luft Feuchtigkeit, welche für jede Temperatur und für jede Sorte eine bestimmte Menge ist. Bei 45° werden 3,5%, bei 12° 18% absorbiert. — Einw. auf Lsgg. Die Verss. wurden in der Weise angestellt, dafs 5 g Tierkohle auf 100 ccm Lsg. reagierten u. der Gehalt der Lsg. vor und nach $1^1/_2$—2-stünd. Einw. der Tierkohle bestimmt wurde. Saure oder alk. Rk. ist auf die absorbierten Mengen ohne Einflufs. Das Lösungsmittel hat einen veränderlichen Einflufs. Derselbe ist gleich Null, wenn man A. zu einer Dextrinlsg. setzt, es vermindert sich die Menge des absorbierten Tannins um $^2/_3$, wenn W. als Lösungsmittel durch A. oder Ä. ersetzt wird. Die absorbierte Menge ist für eine Sorte u. für dieselbe Temperatur allein eine Funktion der Konzentration der Fl. nach der Absorption. Vf. teilt in einer Tabelle für eine Reihe von Verbb. die absorbierten Mengen mit. — Einw. auf ein Gemisch. Dieselbe ist je nach der Art der untersuchten Prodd. verschieden. Die Tierkohle kann unter den verschiedenen Prodd. eines Gemisches eins bevorzugen. — Die Porosität scheint nicht die Hauptursache der Absorption zu sein. Wenn dieselbe vergröfsert wird, vermehrt sich die Absorptionswirkung nicht entsprechend. — Einflufs des Molekulargewichts in einer Reihe. Die mit Salicylaten angestellten Verss. ergaben, dafs man dieselben fast nach der Reihe der Molekulargewichte klassifizieren kann. Nach der Gröfse der Intensität folgen aufeinander das Na-, Li-, K-, Mg-, Ba-Salicylat. Aber auch bei dem Bariumsalicylat ist die Menge noch geringer, als bei der freien S. unter gleichen Bedingungen. — Der Vergleich der Wirkung von verschiedenen Sorten Tierkohle ergab nicht Resultate, auf denen man eine genaue Unters. der Tierkohle begründen könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**.*1328—31. [8/6.*].) HESSE.

C. E. Linebarger, *Über die spezifischen Gewichte von Gemischen normaler Flüssigkeiten*. Die spezifischen Gewichte der Mischungen wurden durch das Pyknometer ermittelt. Eine Verringerung des D. gegenüber dem nach der Mischungsregel berechneten Wert, d. h. eine Dilatation trat in folgenden Gemischen ein: von Bzl. mit Essigäther, Dichloräthan, Dibromäthan, Chlf., CS_2 und Toluol, von Toluol mit Terpentin, CS_2 und Essigäther, von Essigäther mit CS_2 und Jodäthyl, von Äthyläther mit CS_2, von Kohlenstofftetrachlorid mit CS_2, von CS_2 mit Essigäther u. Chlf.,

von Kohlenstofftetrachlorid mit Chlf. Eine Kontraktion, also eine Zunahme des gegenüber dem berechneten Werte, fand statt bei den Gemischen von Benzol mit Äthyläther, Kohlenstofftetrachlorid und Nitrobenzol, von Toluol mit Äthylbenzol, Nitrobenzol und Monochlorbenzol, von Nitrobenzol mit Essigäther und von Toluol mit Kohlenstofftetrachlorid. In allen Fällen verhielten sich die verschiedenen Mischungen derselben Stoffe gleich; es trat in allen Mischungen eine Ausdehnung oder in allen eine Kontraktion ein. Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten fand in keinem Falle statt. Es läfst sich aus theoretischen Gründen vermuten, dafs bei der Mischung normaler, d. h. im flüssigen Zustande nicht associierender Fll. eine Ausdehnung stattfinden wird, weil die den Binnendruck bedingende Anziehung der Flüssigkeitsmoleküle aufeinander durch die Vermischung mit einer chemisch nicht einwirkenden Substanz verringert und zugleich der eine Ausdehnung verursachende osmotische Druck vergröfsert wird. Auch läfst sich annehmen, dafs die Ausdehnung am gröfsten sein würde bei Mischungen gleicher Mengen zweier Fll. In der That kann ein solches Maximum der Ausdehnung, wenn auch undeutlich, in manchen Fällen bei Mischungen gleicher Mengen der Komponenten beobachtet werden. Im allgemeinen sind sowohl die Ausdehnungen als die Kontraktionen nicht grofs u. überschreiten selten 3 Einheiten der dritten Dezimale. Gröfsere Abweichungen, und zwar Ausdehnungen, kommen nur in den Gemischen mit CS_2 vor, einer Fl., die eine zwar geringe, aber doch sicher festgestellte Association zeigt. Hier wird durch die Verdünnung der Zerfall der Molekularaggregate in einfache Moleküle befördert und dadurch D. erniedrigt. Die Kontraktion der Mischungen von Nitrobenzol mit Bzl., Toluol und Essigäther ist vielleicht auf die Bildung von Molekülverbb. zurückzuführen. (Amer. Chem. J. **18**. 429—53. Juni.)

Bodländer.

Michael Altschul, *Die tiefen Temperaturen, ihre Herstellung und Anwendung im Institute Raoul Pictet zu Berlin.* Der Vortrag, welcher auf der XVII. Generalversammlung der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie gehalten wurde, enthält in der Hauptsache Bekanntes (vergl. Pictet, **93**. I. 6. 458. 971; **94**. II. 769. 961. 1030; **95**. I. 151. 251. 526. 626. 765. 868; Altschul, **96**. I. 532). NO, aus HNO_3 und Cu dargestellt, reagiert bei —120° nicht mehr mit Luft. Chlorknallgas, auf —80° abgekühlt und mit Mg-Licht beleuchtet, explodiert nicht. Die bleichende Wirkung von SO_2 und Cl hört bei —60° auf. Die Fabrikation von Lachgas N_2O wird im grofsen in der Weise betrieben, dafs vollkommen gereinigtes und getrocknetes N_2O in Stahlrohren bei —80° und 12—14 Atmosphären verflüssigt wird. Jede kleinste Verunreinigung erschwert die Darst. des flüssigen N_2O ungemein. Chlf. läfst sich durch Krystallisation bei —40 bis —50° reinigen. Hg liefert beim langsamen Abkühlen schöne farnkrautähnliche Krystalle von reinem Hg. — Durch Ausfrieren der Verunreinigungen und Vakuumdestillation bei niedriger Temperatur können Ä. ganz rein und A. ganz wasserfrei erhalten werden. Das für Kältethermometer benutzte Toluol, welches schwer wasserfrei darzustellen ist, wird ebenfalls mittels Kälte gereinigt. Zu erwähnen ist noch die Reinigung von Guajakol, Chloräthyl, die Konzentration von H_2O_2 (bis 85%), die Rektifikation ätherischer Öle etc. (Ber. Österr. Ges. Förder. chem. Ind. **17**. 179—86. Nov.-Dez. 1895.) v. Soden.

C. E. Linebarger, *Schnelles Verfahren zur Bestimmung der Molekulargröfse von Flüssigkeiten mittels ihrer Oberflächenspannung.* Vf. hat einen sehr sinnreichen und einfachen App. konstruiert, um schnell die Oberflächenspannung von Fll. zu ermitteln. Da derselbe in seinen Einzelheiten ohne Abbildungen nicht verständlich zu machen ist, so mufs diesbezüglich auf das Original verwiesen werden. Das Prinzip des App. ist folgendes. Es werden zwei Kapillarröhrchen von verschiedener lichter Weite, z. B. 0,5 mm u. 0,1 mm, in der betreffenden Fl. so nebeneinander eingestellt,

dafs ihre unteren Enden in demselben Niveau liegen. Mit einer besonderen Vorrichtung wird hierauf Luft gleichzeitig durch beide Röhrchen gedrückt und nun die eine Röhre gehoben, bezw. gesenkt, bis die Luftbläschen aus beiden gleichmäfsig u. gleichzeitig austreten. Der Niveauunterschied der unteren Öffnungen der Röhrchen wird nun am App. abgelesen u. aus dieser Gröfse die Oberflächenspannung u. weiter die Molekulargröfse berechnet. Vf. bringt ausführliche Beobachtungsreihen als Beleg für die Genauigkeit und Einfachheit der mit besagtem App. ausgeführten Bestimmungen. Der Apparat wird geliefert von WALMSLY, FULLER & Co., Chicago. (J. Amer. Chem. Soc. 18. 514—32. Juni. [13/5.].) SCHMITZ-DUMONT.

Flawian Flawitzky, *Eine Hypothese über die Atombewegung der Elemente und die Entstehung der letzteren.* Als Grundlage dieser Hypothese dient die Vorstellung von N. BEKETOFF, nach welcher als Ursache der chemischen Wechselwirkungen der Elemente die Interferenz oder gegenseitige Aufhebung der Atombewegungen betrachtet wird. Unter dieser Voraussetzung wird die Mannigfaltigkeit der Eigenschaften der Elemente nicht nur von der M. u. der Geschwindigkeit der Atome abhängen, sondern auch von der Richtung ihrer Bewegung, so dafs für Elemente von entgegengesetztem chemischen Charakter auch eine entgegengesetzte Bewegung angenommen werden kann. Der Hauptsatz der Hypothese wird folgendermafsen formuliert: „Die Atome eines jeden Elementes beschreiben geschlossene Kurven, die in Ebenen liegen, welche untereinander parallel sind und eine konstante, absolute Lage im Raume besitzen. Die Atome verschiedener Elemente bewegen sich in Ebenen, welche untereinander bestimmte, konstante Winkel bilden." Ein Atom wird demgemäfs nur dann genügen, die Bewegung eines anderen vollkommen aufzuheben, wenn die Bahnebenen beider parallel sind; anderenfalls werden je nach der Gröfse des Winkels, welche die Bahnebenen untereinander bilden, zwei oder mehrere Atome erforderlich sein, um diesen Effekt zu erzielen, da in solchen Fällen nur diejenigen Komponenten zur Wirkung kommen, welche der Bewegungsebene des anderen Atoms parallel sind. Hieraus ergiebt sich, wie ersichtlich, der Begriff der Valenz. In diesem Sinne stellt sich auch, wie Vf. ausführt, das periodische Gesetz selbst als Folge einer periodischen, mit dem Steigen des Atomgewichtes stattfindenden Veränderung der Lagen der Atombewegungsebenen dar. Im Anschlufs hieran berührt Vf. die Frage, wie man sich mit Zugrundelegung solcher Anschauungen die Bildung der Elemente aus einem Urstoff, etwa unter dem Einflusse elektrischer Kräfte, denken kann. — Für die „inaktiven" Elemente Argon und Helium glaubt Vf. eine besondere Art der Atombewegung annehmen zu müssen. (Z. Anorg. Ch. 12. 182—87. 6/6. [24/3.] Kasan. Univ.-Lab.) MEYER.

Dorothy Marshall, *Über die Verdampfungswärme der Ameisensäure.* Durch 15-maliges Fraktionieren gereinigte Ameisens., $K_{761,2}$. 100—100,5°, diente zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme nach der von RAMSAY u. Vf. (Philosophical Magazine vom Januar 1896) beschriebenen Vergleichungsmethode. Als Vergleichsfl. diente Bzl., dessen Verdampfungswärme bei 80,2° gleich 94,4 ist. Aus den Verss. ergab sich, dafs die Verdampfungswärme der Ameisens. gleich 120,36 ist. FAVRE u. SILBERMANN hatten 120,7 gefunden. Vf. vergleicht noch den so erhaltenen Wert mit demjenigen, welchen man unter Anwendung der von RAOULT angegeben Formel über die Dampftension der als Lösungsmittel angewandten Ameisensäure:

$$L = \frac{\frac{dp}{dt}}{p} \times \frac{T^2}{A} + \frac{1,988}{100}$$

erhält. In dieser Formel bedeutet L die Verdampfungswärme des Lösungsmittels, $\frac{dp}{dt}$ die Veränderung der Dampftension des Lösungsmittels zur Zeit T mit der Zeit,

T die absolute Siedetemperatur unter dem Druck *p* u. *A* die molekulare Verminderung der Dampftension. Man erhält dann die Zahl 120,9, welche mit der direkt gewonnenen Zahl 120,36 genügend übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1333—35. [8/6.*] London. University College. Lab. von W. RAMSAY.) HESSE.

Anorganische Chemie.

Delia Stickney, *Die Reduktion des Kupfersulfids.* Schwefelkupfer läfst sich bequem zu Kupfer reduzieren, wenn man dasselbe in der Bunsenflamme erhitzt, oder wenn man auf das in einem Tiegel befindliche Schwefelkupfer die Flamme eines Bunsenbrenners richtet. Es wurde nachgewiesen, dafs das Prod. nicht Kupferoxydul, sondern Kupfer ist. Der Vers. eignet sich gut für die Vorlesung, um nach der Synthese des Schwefelkupfers aus Kupfer und Schwefel dessen Zerlegung zu demonstrieren. (Amer. Chem. J. **18**. 502—4. Juni. Cambrige. Mass.) BODLÄNDER.

Henryk Arctowski, *Versuche über die Flüchtigkeit des roten Phosphors.* HITTORF (POGG. Ann. **1865**. 201) giebt an, dafs der rote Phosphor unterhalb 260° nicht flüchtig sei. Thatsächlich läfst sich aber theoretisch überhaupt keine Grenze für die Flüchtigkeit der Körper annehmen, da jeder Temperatur eine gewisse Dampf-

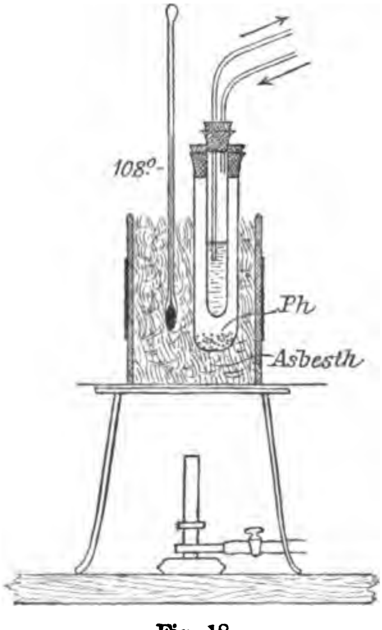


Fig. 18.

Fig. 19.

spannung entspricht, denn die Kurven der Dampfspannungen nähern sich asymptotisch der Temperaturaxe. In derselben Weise wie Vf. die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids (**94**. II. 649) und des Chromsäureanhydrids (**95**. II. 152) bei niedrigen Temperaturen nachwies, gelang es ihm auch mittels des Apparates (Fig. 18), dessen Anordnung ohne weiteres verständlich ist, dasselbe für den roten Phosphor festzustellen. Nach zehntägiger Erhitzung auf 108° war das kalte von W. durchspülte Rohr vollständig von mikroskopischen Kügelchen von gelbem Phosphor bedeckt, von denen

die meisten einen roten Kern enthielten. Einige dieser Kügelchen waren in gewissen Richtungen gruppiert, wie es Fig. 20 zeigt, während Fig. 19 den Zweig *a* in gröſserem Maſsstabe darstellt. Der Versuch wurde mit in Schwefelkohlenstoff ausgekochtem Phosphor wiederholt. Im Apparate wurde ein Vakuum von 14—16 mm hergestellt, um die Verflüchtigung zu beschleunigen. Der Apparat (Fig. 21) erlaubte die Beibehaltung einer konstanten Temperatur von 100° während der Versuchsdauer. Nach 48 Stunden hatte sich das kalte Röhrchen in seinem unteren Teile vollständig mit mikroskopischen Krystallen von rotem Phosphor bedeckt, dessen Flächen stark glänzten. Unter dem Mikroskop erscheinen sie von rein karminroter Farbe und durchsichtig, sind jedoch nicht gut ausgebildet. (Z. Anorg. Ch. **12**. 225—26. 6/6. [26/3.] Lüttich. Institut für allgem. Chemie.) MEYER.

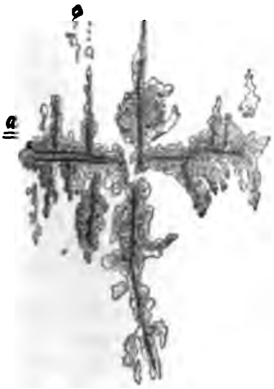


Fig. 20.

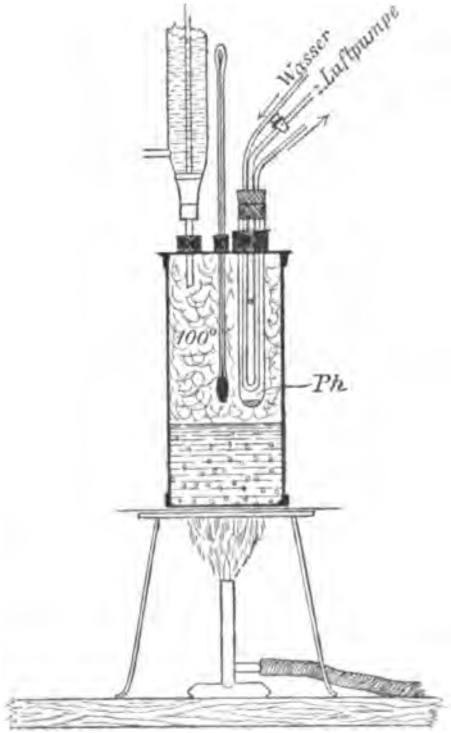


Fig. 21.

Henri Moissan, *Untersuchung der Vanadiumschmelze und des Vanadiumcarbids.* Früher (**93**. II. 193) war eine Vanadiumschmelze mit 25% C dargestellt worden. Es gelang, durch Erhitzen von 182 g Vanadinsäureanhydrid mit 60 g Zuckerkohle mittels eines elektrischen Stromes von 1000 Amp. und 60 Volt unter Einleiten von Wasserstoff in die zum Erhitzen benutzte Kohlenröhre eine Vanadiumschmelze mit 4,4—5,3% C, D^{20}. 5,8, zu erhalten. Die Eigenschaften derselben sind denen des von ROSCOE erhaltenen Vanadins analog. — *Vanadiumcarbid.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Vanadinsäureanhydrid und Zuckerkohle mit einem Strom von 900 Amp. u. 50 Volt (9—10 Min.) wird das Vanadiumcarbid, CVa, gewonnen, schöne Krystalle, D. 5,36, welche Quarz ritzen u. von Chlor bei 500° in ein leicht flüchtiges, flüssiges Chlorid verwandelt werden. — *Legierungen des Vanadiums.* Durch Erhitzen von

Eisenoxyd, Vanadinsäureanhydrid und Zuckerkohle wurde eine homogene Legierung mit 18,16% Vanadium, 72,96% Eisen und 8,35% C erhalten. Mit Kupferoxyd entstand eine bronzefarbene Metallkugel mit 5% Vanadiumgehalt, welche sich schmieden und feilen liefs und härter als Cu war. Eine schmiedbare Aluminiumlegierung mit 2,5% Vanadium wurde durch Zusatz von Vanadinsäure und Aluminiumfeile zu geschmolzenem Aluminium gewonnen. Mit Ag bildete sich keine Legierung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1297—1302. [8/6.*].) Hesse.

Henri Moissan, *Über eine neue Methode zur Darstellung von Legierungen.* Die zur Darst. der Aluminiumvanadiumlegierung benutzte Methode (vgl. vorst. Ref.) kann auch für andere Oxyde angewandt werden. Dieselbe ist durch die grofse Affinität des Al zum O begründet. Mit Hilfe dieser Methode konnten Legierungen des Al mit den meisten schwer schmelzbaren Metallen erhalten werden. Die sehr einfache Darst. dieser Legierungen besteht darin, dafs eine Mischung des zu reduzierenden Oxyds mit Aluminiumspänen auf schmelzendes Al geworfen wird. Durch die Verbrennung eines Teiles des Al an der Luft entsteht eine so grofse Wärmeentwicklung, dafs die sehr schwer schmelzbaren Oxyde reduziert werden. Das Metall geht dann kontinuierlich in das schmelzende Al über u. erhöht den F. des Bades. Auf diesem Wege wurden Legierungen mit Ni, Mo, W, Ur und Ti erhalten. Mit Hilfe dieser Methode, die allgemeineres Interesse hat, wird eine grofse Anzahl neuer Legierungen darstellbar sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1302—3. [8/6.*].) Hesse.

Aksel Larsson, *Untersuchungen über Niob. I. Abhandlung.* Die erste Frage, welche Vf. bearbeitet hat, bezieht sich auf die von Hermann behauptete Existenz eines mit dem Tantal und Niob verwandten Elementes, welches der genannte Autor aus einem Mineral von Haddam (Connecticut) isoliert haben wollte und Neptunium genannt hatte. Sein Atomgewicht wurde auf 118,2 festgestellt. — Vf. ist bei einer Nachprüfung dieser Beobachtungen — allerdings nicht an demselben Mineral, wie Hermann, sondern bei der Unters. von Euxenitsäuren — zu dem Resultat gekommen, dafs das von Hermann als neu angesehene Element thatsächlich Niob war. Das hohe Atomgewicht, welches er fand, welches das des Niobs um 24 Einheiten übersteigt, glaubt Vf. auf erhebliche Unreinheiten des untersuchten Materials zurückführen zu müssen.

Auch die Folgerungen von Krüss und Nilson, die dieselben aus ihren Unterss. über „die Erdarten und die Niobsäure im Fergusonit“ zogen, scheinen dem Vf. nicht stichhaltig. Diese Autoren nehmen in der Niobsäure des Fergusonits ein neues Element an, weil sie bei fraktionierter Absättigung der SS. mit saurem Fluorkalium eine Reihe von Kaliumfluorniobaten mit steigendem Äquivalent erhielten. Vf. glaubt, dafs diese Steigerung hauptsächlich dadurch hervorgerufen wurde, dafs von Fraktion zu Fraktion immer saurere Salze erhalten wurden. — Schliefslich kritisiert Vf. noch die von Smith und Maas für ihre Chlorverb. des Niobs aufgestellte Formel $3H_2O.Nb_2O_4.HCl$, welches ihm im Hinblick auf das von jenen Autoren befolgte analytische Verf. u. die Bildungsweise nicht genügend begründet erscheint.

Den eigentlichen Gegenstand der Mitteilung bildet die Darst. einer gröfseren Reihe von krystallinischen Niobaten auf trockenem Wege. Zu diesem Zwecke wurden die amorphen Niobate, wie sie durch Fällung erhalten werden, durch Schmelzen teils mit den betreffenden Metallchloriden bei Rotglut oder Weifsglut, teils nach der Ebelmen'schen Methode mit Bors. in einem Porzellanofen in den krystallinischen Zustand übergeführt. Die so erhaltenen Niobate werden von verd. SS. nicht angegriffen; von konz. H_2SO_4 werden sie erst bei der Verdampfungstemperatur zersetzt. Schmelzendes Kaliumdisulfat zers. erst bei Rotglut vollständig. Fluorwasserstoff greift, bei Ggw. von Schwefels., schon bei Wasserbadtemperatur an. Für die Analyse

wurden die Salze mit Kaliumdisulfat zers., die Schmelze mit W. ausgelaugt und die zurückbleibende Niobs. noch einmal mit Kaliumdisulfat geschmolzen.

Magnesiumniobat, $4MgO.Nb_2O_5$. Erhalten durch Schm. der amorphen Fällung aus Kaliumniobat u. $MgCl_2$ mit wasserfreiem $MgCl_2$ u. Behandlung der Schmelze mit W. und HCl. Hexagonale Täfelchen und Prismen. Ein Salz $3MgO.Nb_2O_5$, wie es Joly erhielt, konnte Vf. nicht darstellen. — $MgO.Nb_2O_5$ entsteht, wenn das amorphe Niobat mit Bors. geschmolzen wird, als krystallinisches Pulver, aus kleinen, kurzen, prismatischen Krystallen bestehend. — *Calciumniobat*, $2CaO.Nb_2O_5$, auf analogem Wege wie das Mg-Salz erhalten, bildet Nadeln. Eine Verb. $CaO.Nb_2O_5$, die Joly beschreibt, konnte auf diese Weise nicht erhalten werden. Diese Verb. entsteht durch Schmelzen des amorphen Niobates mit Bors.; sie krystallisiert wahrscheinlich rhombisch. — *Kupferniobat*, $CuO.Nb_2O_5$. Aus amorphem Kupferniobat durch Schmelzen mit Bors. Beinahe schwarze Krystallaggregate. — *Zinkniobat*, $ZnO.Nb_2O_5$. Durch Schm. des gefällten Salzes mit Bors. Braune Krystallaggregate von Farbe u. Glanz der Zinkblende. Wahrscheinlich rhombisch. — *Kadmiumniobat*, $CdO.Nb_2O_5$, auf analoge Weise erhalten wie das Zinksalz, ist ein gelbbraunes, krystallinisches Pulver, aus sehr kleinen, flächenreichen Krystallen bestehend. — *Kobaltniobat*, $CoO.Nb_2O_5$, auf demselben Wege gewonnen, bildet ein dunkelblaues, krystallinisches Pulver. — *Yttriumniobat*, $Y_2O_3.Nb_2O_5$, durch Schmelzen des amorphen Salzes mit wasserfreiem Yttriumchlorid; kleinkrystallinisches Pulver. Durch Schm. mit Bors. entstand $Y_2O_3.3Nb_2O_5$, aus feinen Nadeln bestehend. — *Manganniobat*. $3MnO.5Nb_2O_5$, durch Schm. des gefällten Manganniobates mit Bors. Gelbes, krystallinisches Pulver. — *Thorniobat*, $5ThO_2.16Nb_2O_5$, auf analogem Wege erhalten, bildet prismatische Nadeln. Zuweilen wurde Zwillingsbildung beobachtet. — *Zirkonniobat*, $ZrO_2.5Nb_2O_5$, ebenso gewonnen, ein aus feingeriefen, stäbchenförmigen Nadeln bestehendes krystallinisches Pulver. — Nicht homogene Prodd. wurden erhalten bei den Verss. mit Niobaten von La, Ba, Sr, Ni, Ce, Be. Uranniobat konnte ebenfalls nicht krystallisiert gewonnen werden. Beim Schm. des amorphen Salzes mit Bors. wurden grofse, grüne Tafeln von Uranborat erhalten. — Zum Schlufs berichtet Vf. über vorläufige Verss., die Niobsäure mittels Kohle unter der Einw. des elektrischen Stromes zu reduzieren. Es entstand dabei ein metallähnlicher Regulus, welcher sehr kleine, flächenreiche Krystalle einschlofs. (Z. Anorg. Ch. **12**. 188—207. 6/6. [26/3.] Upsala. Univ.-Lab.) Meyer.

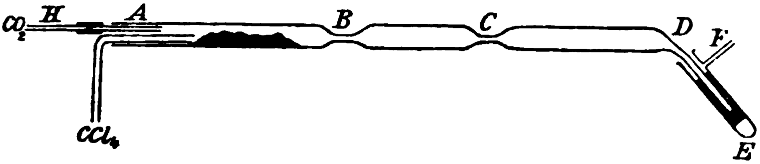


Fig. 22.

Delafontaine und **C. E. Linebarger**, *Über die Reaktion zwischen Kohlenstofftetrachlorid und den Oxyden von Niob und Tantal.* Nach den Angaben von E. Demarçay werden die Oxyde von Tantal und Niob bei 440° durch CCl_4 schnell in Chloride überführt. Bei Benutzung der Pentoxyde gelangten Vff. zu anderem Resultate. Nb_2O_5 mit CCl_4 giebt nur eine geringe Menge $NbCl_5$, während überwiegend Oxychlorid entsteht nach der Gleichung:

$$3CCl_4 + Nb_2O_5 = 2NbO.Cl_3 + 3COCl_2.$$

Die Rk. wird nicht geändert, wenn CCl_4 im CO_2- oder Cl-Strom auf Nb_2O_5 wirkt. Durch diese Rk. liefs sich das Niobylchlorid bequem in gröfseren Mengen er-

halten. In eine schwer schmelzbare Glasröhre von der in Fig. 22 dargestellten Form ward in den etwa 40 cm langen Teil *AB* Nb_2O_5 gebracht, die Luft durch trockene CO_2 verdrängt und der mit Oxyd beschickte Teil der Röhre im Verbrennungsofen auf etwa 400° erhitzt, gleichzeitig werden die Verengerungen *B* u. *C* auf beginnende Rotglut erhitzt, um Verstopfungen vorzubeugen. Nach Absperrung des CO_2-Stromes bei *H* wird dann langsam CCl_4 zu Nb_2O_5 überdestilliert. Das bei *D* angeschlossene Röhrchen *E* enthält Glaswolle oder Asbest, um durch das Rohr mit fortgerissenes Chlorid aufzuhalten; an *F* schliefst sich eine H_2SO_4-Trockenflasche. $NbCl_5$ als das flüchtigere Prodd. verdichtet sich in *CD*, während $NbOCl_3$ in *BC* in sich ansammelt. Ist die Rk. in *AB* beendet, so wird CO_2 wieder durch das Rohr geleitet und *BC* nur so weit erhitzt, dafs das hier noch vorhandene $NbCl_5$ nach *D* sublimiert. In *BC* bleibt fast reines Niobylchlorid zurück, während dem $NbCl_5$ beträchtliche Mengen der ersteren Verb. beigemengt sind. Bei einigen Verss. trat in geringer Menge ein orangegelber Körper auf, der noch flüchtiger als $NbCl_5$ war.

Die Tantals. verhielt sich unter den nämlichen Bedingungen sowohl unter 400°, als bei der Erweichungstemperatur des Glasrohres indifferent gegen CCl_4. Sie färbte sich nur gelb erweichte u. eine in kleiner Menge aus ihr heraussublimierende Substanz bestand aus obigen Chloriden des Nb. Die Tantals. war durch etwas Niobs. verunreinigt. (J. Am. Chem. Soc. **18**. 532—36. Juni. [20/4.].) Schmitz-Dumont.

Organische Chemie.

K. Auwers und **G. Frhr. v. Campenhausen**, *Über Oxytrimethylbernsteinsäure.* Die Darst. dieser Verb. durch Anlagerung von Blaus. an Dimethylacetessigester und Verseifung des Cyanhydrins liefert schlechte Ausbeuten. Die beste Ausbeute wurde nach dem folgenden Verf. erzielt. 15,8 g Ester werden in äther. Lsg. zu 32,5 g fein gepulvertem und mit W. angefeuchtetem Cyankalium gefügt u. die zur Zers. nötige Menge konz. HCl zugetropft. Nach 24 Stunden wird die äther. Schicht abgehoben und in 3 Vol. konz. HCl gegossen. Nach 1 Tage wird vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltriert und die vereinigten Filtrate nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Dem Rückstande entzieht sd. Essigester die gewünschte Verb. Die *Oxytrimethylbernsteinsäure,* $\begin{matrix}(CH_3)_2.C.COOH\\ {}^{CH_3}_{HO}\!>\dot{C}.COOH\end{matrix}$, schm. bei raschem Erhitzen bei 159—160°, bei langsamem Erhitzen bei 153—154° und verwandelt sich bei der Dest. zum gröfsten Teil in ihr Anhydrid; ihr elektrisches Leitvermögen ist K. = 0,084 62. Durch Acetylchlorid wird die Säure in das *Anhydrid der Acetoxytrimethylbernsteinsäure,* $\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_2H_3O.O\end{matrix}\!>C_2\!<\!\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\!>O$, F. 67—68°, durch Anilin in das Anil, $\begin{matrix}(CH_3)_3\\ HO\end{matrix}\!>C_2(CO)_2N.C_6H_5$, F. 146—147°, durch p-Toluidin in das entsprechende p-Tolil, F. 184—185°, verwandelt. Das letztgenannte p-Tolil wird durch Acetylchlorid in eine Acetylverb., F. 131°, übergeführt. Durch alkoh. KOH wird aus dieser Acetylverb. das Acetyl nicht abgespalten, es entsteht vielmehr die Acetylverb. der p-Tolilsäure, $\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_2H_3O.O\end{matrix}\!>C_2\!<\!\begin{matrix}COOH\\ CO.NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$, F. 156—157°, welche bei längerem Erhitzen unter Verlust von W. wieder in die Acetylverb., F. 131°, übergeht. — Es ist noch nicht entschieden, ob die oben beschriebene S. mit der von Tiemann und Semmler erhaltenen S. identisch ist. — Aus einem von G. Komppa zur Verfügung gestellten Präparat des Acetyltolils erhält Vf. noch eine neue Verb. vom F. 108° durch Kochen mit 20%ig. KOH. Näheres über diese Verseifungen ist noch zu ermitteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1543—49. 22/6. [1/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Fromm.

F. Haber, *Über die Zersetzung von Hexan und Trimethyläthylen in der Hitze.* Vorliegende Abhandlung gliedert sich in 3 Teile; in I. werden die früheren Unterss. über pyrogenen Zerfall von KW-stoffen der Fettreihe besprochen, sowie die Flammentheorie von LEWES, die Gesichtspunkte für Wahl der Untersuchungsobjekte erläutert u. eine kurze Übersicht der bei den folgenden Unterss. erhaltenen Resultate gegeben. II. In Gemeinschaft mit H. SAMOYLOWICZ bearbeitet, behandelt die Zers. des Hexans bei Rotglut, und III., gemeinschaftlich mit H. OECHELHÄUSER bearbeitet, die Zers. des Hexans und Trimethyläthylens bei höheren Temperaturen.

I. Allgemeiner Teil. Zur Charakteristik der pyrogenen Rkk. hat BERTHELOT aus seinen Forschungen über Acetylen folgende Sätze aufgestellt: 1. Die pyrogenen Rkk. sind sowohl Aufbau- als Abbaurkk. Die Aufbaurkk. — und nur diese — führen zur Bildung von Kohle, indem unter fortschreitender H-Abspaltung immer komplexere KW-stoffe entstehen. — 2. Die Aufbaurkk. und Abbaurkk. begrenzen sich gegenseitig, indem die entstehenden höheren KW-stoffe wieder zerfallen, die niederen wieder zu höheren sich aufbauen. Das Ergebnis ist ein kompliziertes Gleichgewicht zwischen einer gröfseren Anzahl Hydrocarbüren. Für die Zers. des Methans z. B. stellt sich der Vorgang durch folgende 6 Gleichungen dar: $2CH_4 = C_2H_4 + 2H_2$ — $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$ — $C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$ — $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$ — $C_2H_4 + H_2$ — C_2H_6 — $2C_2H_6 = 2CH_4 + C_2H_2 + H_2$. — 3. Die Aufbaurkk. bestehen sowohl in Vereinigungen von KW-stoffen mit elementarem H, als in Vereinigung mehrerer KW-Moleküle zu einem gröfseren; von den Abbaurkk. gilt mutatis mutandis das gleiche. Bezüglich der Reaktionsbedingungen ist BERTHELOT der Ansicht, dafs Temperatur und Erhitzungsdauer sich vertreten können, dafs also eine längere Erhitzung auf niedere Temperatur dieselben Resultate ergiebt, wie eine kurze Erhitzung auf höhere Temperatur. Abgesehen von der Kritik der BERTHELOT'schen Versuchsanordnung erhebt Vf. gegen diese Sätze BERTHELOT's folgende Einwände: Es ist durchaus unbewiesene Annahme, dafs, wie im 1. Satz behauptet, sämtlicher Kohlenstoff durch successive H-Abspaltung u. Kondensation der Reste entsteht. Es kann bei hohen Temperaturen auch direkter Zerfall in C und H unter Polymerisation der C-Atome im Augenblick des Freiwerdens eintreten. Das in Satz 2 behauptete komplexe Gleichgewicht der Abspaltungs- und Additionsvorgänge ist nur auf den qualitativen Nachweis einer Reihe von H-Additionen und H-Abspaltungen bei einigen niederen Olefinen (C_2H_2, C_2H_4, CH_4, C_5H_{10}) von BERTHELOT begründet worden. Gegen diese Gleichgewichtstheorie spricht, dafs die ungeheuere Mehrzahl der Körper, welche nach ihr entstehen müfste, gar nicht beobachtet wird. C_2H_2 entsteht nach BERTHELOT's Verss. bei pyrogenen Zerss. nur in sehr schlechter Ausbeute, da es ferner mit Leichtigkeit in aromatische Prodd. übergeht, während es, mit H erhitzt, C_2H_4 in je nach den Versuchsbedingungen sehr schwankender Menge, mit C_2H_4 erhitzt, nur etwas Crotonylen liefert, so ist seine Rolle als ein Hauptglied in der Kette der rein aliphatischen Gleichgewichte nicht recht verständlich.

VIVIAN B. LEWES verzichtet in seiner Anschauung über pyrogene Rkk. auf jene Gleichgewichte, beschränkt die Aufbaurkk. auf immer fortschreitende Acetylenpolymerisationen u. auf Nebenrkk. anderer KW-stoffe; die Hauptrkk. indessen sind nach ihm Zerfallrkk. (**1894**. I. 725). Auf Grund seiner Experimentalunterss. über die in den einzelnen Flammenzonen auftretenden Gase, die Temperaturen dieser Zonen u. das Verhalten der einzelnen Leuchtgasbestandteile bei diesen Temperaturen gelangte er zu dem Resultat, dafs beim Erhitzen von C_2H_4 dies zerfällt nach $3C_2H_4 = 2C_2H_2 + 2CH_4$; C_2H_2 in C_6H_6 u. höhere Verbb. übergeht, und CH_4 bei genügend hoher Temperatur zers. wird nach $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$. Ganz im Gegensatz zu BERTHELOT ist LEWES der Ansicht, dafs C_2H_2 bei der in der leuchtenden Flammenzone herrschenden Temperatur direkt in C und H zerfällt. Dafs unter den Zersetzungsprodd. von CH_4 und C_2H_4 Acetylen nie in gröfserer Menge auftritt, erklärt

LEWES durch schnellen Übergang des nascierenden C_2H_2 in Teer und Kohle. Bezüglich der Flammentheorie fußt LEWES auf der unbewiesenen Annahme, daß die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen KW-stoffe im leuchtenden Flammen den lichtgebenden C ausscheiden. Hiernach wäre dem dicht unter der leuchtenden Flammenzone unter den Olefinen vorwiegenden C_2H_2 entscheidende Wichtigkeit für das Leuchten der Flamme beizulegen. Vf. macht dem gegenüber geltend, daß wiesenermaßen in dem nicht leuchtenden, sowie im leuchtenden Flammenteile Teersubstanzen, entstanden durch Polymerisierung pyrogener Zersetzungsprodd., vorhanden sind, und solange nicht dargethan wird, daß der Teer in der Flamme in C_2H_2 und dann erst in C und H zerfällt, ist LEWES' Theorie vom Leuchten der Flamme schließlich durch Acetylenzers. unhaltbar (vergl. A. SMITHELLS **96**. I. 146 u. 29

Vf. wählte das Normalhexan als 1. Untersuchungsobjekt, 1. weil bei CH_4, C_2 C_2H_4, C_2H_2 Zerfall nur durch Abspaltung von H, bei höheren aliphatischen KW-stoffen jedoch auch durch H-Verschiebung möglich ist, z. B. $C_6H_{14} = C_4H_{10} + C$ eine Tendenz dieser KW-stoffe zu derartigen Umsetzungen ist aus den Umsetzungen der niederen Glieder nicht erkennbar. — 2. Weil bei CH_4 u. C_2H_6 der Zerfall erst bei hoher Temperatur erfolgt, und die hierbei entstehenden intermediären Prodd. labil sind, daß sie nicht in ursprünglicher Form faßbar sind; es war also zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten ein durch kurze Erhitzung auf beginnende Rotglut bereits zerfallender KW-stoff zu nehmen. — 3. Weil der von ARMSTRONG u. MILLER vermutete unmittelbare Übergang höherer aliphatischer Verbb. in aromatische bei diesem 6-gliederigen KW-stoff besonders leicht eintreten konnte u. aufzufinden war. — 4. Weil Hexan Hauptbestandteil des technischen Gasolins ist, und die bei seinem Zerfall entstehenden Mengen an aliphatischen, lichtgebenden Substanzen u. C_6H_6 von technischem Interesse waren. Die ausgeführten Verss. zeigten, daß Hexan und Trimethyläthylen ohne H-Abspaltung unter H-Verschiebung in kleinere Moleküle zerfallen. In der aliphatischen Reihe ist die C-H-Bindung fester als die C-C-Bindung; in der aromatischen ist das Umgekehrte der Fall. Hierdurch ist die hohe Beständigkeit des C_6H_6, sowie der festen KW-stoffe mit 1 und 2 C gegenüber den leicht zerfallenden höheren aliphatischen Substanzen bedingt. Vf. erwähnt hierzu die älteren Verss. von BREITENLOHNER, VOHL, THORPE und YOUNG. Als zweite Gesetzmäßigkeit ergab sich, daß bei kurzdauernder Überhitzung von Dämpfen auf hohe Temperatur einfache, endständige Glieder abgesprengt werden; enthielt das Molekül des Ausgangsmaterials keine Doppelbindung, so tritt hierbei in dem größeren Rest die bei der Verschiebung erfolgende Doppelbindung ein. Anscheinend werden stets KW-stoffe mit weniger als 3 C abgesprengt, und von den näheren Bedingungen hängt es ab, ob CH_4, C_2H_6, C_2H_4 oder C_2H_2 sich abtrennt. Bildung von Sprengstücken mit zwei Doppelbindungen ist unerheblich. Die Grundrk. der H-Verschiebung zeigt sich deutlich beim Erhitzen von Hexandampf während etwa 2 Sekunden auf 600—800°. Hierbei ist Abspaltung von elementarem H ganz untergeordnet, ebenso Addition von H an Olefine, weil das hier am reaktionsfähigsten C_2H_2 bei dieser Temperatur nur sehr langsam H addiert. Von Trimethyläthylen gilt das vorstehend vom Hexan gesagte, doch vereinigt sich hier der größte Rest des Moleküls sofort mit einem anderen zu komplexeren Molekülen.

Abbau und Aufbau begrenzen sich nicht, bilden kein Gleichgewicht. Der Aufbau erzeugt nicht, wie nach BERTHELOT, dieselben Prodd., welche der Abbau zerlegt, sondern verläuft in ganz abweichender Richtung. Zwischen 900° und 1000° treten sekundäre Rkk. mehr hervor. Auch beim Hexan sind hier die primären Zerfallsprodd. nicht mehr alle stabil. Die Aufbauprodd. gehen unter Absprengung endständiger Gruppen in immer komplexere, teerige Gebilde über, und es tritt nun H-Abspaltung in merklicher Weise auf, und die Zers. der einfachsten Glieder der verschiedenen Reihen (der BERTHELOT-LEWES'sche Spezialfall) beginnt neben dem Z

fall des Ausgangsmaterials. Auf diesem Punkte enthalten die entbundenen Gase neben H, CH_4, C_2H_4, C_6H_6 nur Spuren anderer KW-stoffe. Aus mathematischer Betrachtung der analytischen Resultate folgert Vf., dafs ein Teil der bei niederen Temperaturen auftretenden Zersetzungsprodukte, früher für Homologe des CH_4 gehalten, einer H-ärmeren, den Paraffinen sehr nahe stehenden Gruppe, möglicherweise der Trimethylenreihe angehört. Eine direkte Bildung von C_6H_6 aus Hexan war nicht zu konstatieren; vielmehr folgt aus der für Hexan u. Trimethyläthylen gleichen Ausbeute an Bzl., dafs dasselbe ausschliefslich durch Aufbau aus C_2H_2 entstanden ist. Aus dem Vergleich der bei den verschiedenen Zerss. erhaltenen Gewichte gasförmiger Olefine u. Bzl. ergiebt sich, dafs der Carburationswert der bei dunkler Rotglut auftretenden Zersetzungsgase wesentlich auf den Olefinen beruht. (Das Carburationswertverhältnis für gleiche Gewichte Acetylen: Bzl. wird von Frankland u. Knublauch 1 : 2, von Bunte 1 : 2,5 angegeben.) Bei 900—1000° hingegen ist der Carburationswert zur Hälfte und mehr Folge des gesteigerten Benzolgehaltes. In der Praxis liegen die Verhältnisse für Benzolbildung etwas ungünstiger, trotzdem ist für ein aus Gasolin bei hoher Temperatur erzeugtes Gas ein namhafter Bruchteil des Carburationswertes dem Bzl. zuzuschreiben. Schlufsverss. zeigen, dafs zwischen 900—1000° die Beständigkeit des Bzl. aufhört, es nimmt also bei höheren Temperaturen die Bildung desselben aus Hexan und Trimethyläthylen wieder ab.

II. Über die Zersetzung des Hexans (**Haber** und **Samoylowicz**). Untersuchungsmethoden. a. Flüssige Prodd. In denselben waren zu bestimmen Paraffine, flüssige Olefine, Bzl. Die Olefine wurden in bekannter Weise durch Bromieren mittels Br-W. u. Rückmessen des Br-Überschusses mit NaJ und Thiosulfat bestimmt. Vor Ermittelung des Benzols waren die Olefine zu entfernen. Zu dem Zweck wurde das betreffende Gemisch in einem geteilten Schüttelcylinder mit zwei Drittel gesättigtem Br-Wasser bromiert, bis die Entfärbung bei Lichtabschlufs nur noch langsam erfolgte. Erwärmung wurde durch sorgsame Kühlung vermieden. Der kleine Br-Überschufs wurde mit KJ u. Thiosulfat entfernt. Nach Trennung der Schichten wurde von dem KW-stoffgemisch ein möglichst grofser, gemessener Teil bis 110° destilliert, das Destillat in einem gemessenen Cylinder aufgefangen und der Kühler mit einem gemessenen Volum oleïnfreiem Gasolin ausgespült. Von dem Gemisch des Destillats mit dem Gasolin wurde eine entsprechende Menge in ein Röse'sches Schüttelgefäfs (Fig. 23) gegeben, dessen Teilung die Schätzung von $^1/_{50}$ ccm gut erlaubt, 20—25 ccm HNO_3 D. 1,490—1,500 zugegeben und geschüttelt, bis die HNO_3 keine Volumvermehrung mehr zeigte. Die Temperatur der Fll. ist sowohl vor der Vermischung als während der Operation auf 0° zu halten. Unter genauer Einhaltung dieser Bedingungen entspricht für Benzolmengen von 0,3—0,7 ccm die Volumvermehrung der S. dem Gehalt an Bzl. Bei Verss. mit Gemischen aus Gasolin, Amylen und Bzl. wurde Bzl. bis auf 0,33 °/₀ genau gefunden. — b. Benzoldampf wurde in den vorliegenden Gasgemischen bestimmt in dem das Gas durch eine Winkler'sche Absorptionschlange ge-

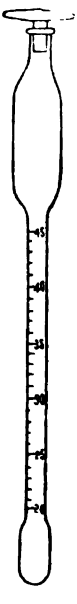


Fig. 23.

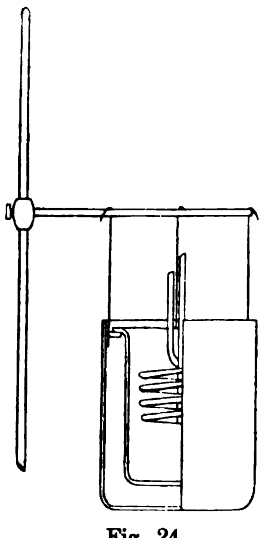


Fig. 24.

leitet wurde, welche mit auf 0° abgekühltem, keine unter 250° siedende Best... haltendem Paraffinöl gefüllt war. Aus dem Paraffinöl wurden die absorbierten ... durch Erhitzen bis 120° ausgetrieben und aus ihnen Bzl., wie oben beschrieben, ... HNO_3 ausgeschüttelt. — c. Gase wurden mit der BUNTE'schen Bürette nach ... des Leuchtgases untersucht. C_2H_2 wurde überdies noch gravimetrisch bestimmt d... Fällen als Acetylen-Ag u. Überführen dieser Verb. in AgCl.

Versuchseinrichtung. Um möglichst gleichmäßige Erhitzung des Gas... allen seinen Teilen zu erreichen, wurden als Erhitzungsgefäße Schlangen aus sch... schmelzbarem Glase benutzt, so daß bei einem Inhalt von 4,9 ccm der Hei... 63,5 cm Länge u. 62,26 qcm Wandfläche erreichte. Diese Schlangen wurden in B... von sd. S (448°), P_2S_5 (518°) und $SnCl_2$ (606°) erhitzt. Zur Erhitzung in sd. Z... wurden Schlangen aus Messing gewählt. Das $ZnCl_2$-Bad hatte die Einrichtung Fig... zwei aus Stahl gestanzte Tiegel sind so ineinander gefügt, daß zwischen ihnen ... Raum für das $ZnCl_2$ bleibt. Die Heizschlange wird in dem inneren Tiegel freischwe... eingehängt u. der innere Tiegel durch einen Porzellandeckel geschlossen. Die be... Enden der Schlange ragten durch eine Öffnung im Deckel; über sie wurde ein P... zellanrohr gezogen u. dieses mit dem Deckel durch Lutierung dicht verbunden. D... Vorrichtung wurde entweder in einer kleinen Muffel oder durch einen Fünfzehnbre... erhitzt, um welchen aus Asbest u. Chamotte ein kleiner Ofen herumgebaut w... Zum Teil wurde auch mit Luftbädern gearbeitet, bestehend aus Eisentiegeln mit ... gefalzter, nach oben konisch verjüngter Verlängeruug. Im unteren Teile dieser V... richtung schwebte frei, dicht eingehüllt in Asbestpapier die Schlange; durch in ... Asbesthülle eingelegte PRINSEP'sche Legierungen, deren F. von 30 zu 30° differi... wurde die Versuchstemperatur bestimmt. Die Vergasung des Hexans geschah d... langsames Einlassen von fl. Hexan in einen im Wasserbad auf 100° erhitzten Ko... aus dessen Abgangsrohr das Gas in die Zersetzungsschlange trat. Hinter dieser ... fand sich ein Eiskühler und an diesen anschließend als Teersammler ein Frakti... kolben. Das Rohr des Kühlers ragte bis in die Mitte desselben. An sein seitl... Abzugsrohr schloß sich eine WINKLER'sche Schlange mit Paraffinöl (frei von u... 250° flüchtigen Substanzen) und eine zweite Schlange zum Auffangen mitgeris... Paraffinöles. Der Teerfänger stand in Eis mit NaCl; der Eiskühler enthielt ... gleiche Gemisch, die WINKLER'sche Schlange war durch Eis gekühlt. Die zw... Schlange war mit dem Gasbehälter verbunden, einem Glasballon von 69 l Inhalt, ... dessen Stopfen ein Thermometer, Gaszuführungs-, Wasserabführungsrohr und ... Manometer eingesetzt waren. Durch Verlängerung oder Verkürzung der falle... Wassersäule des Ablaufhebers wurde der Wasserablauf reguliert. (J. f. Gasbel. ... 377—82. 395—99. 13/6. Karlsruhe.) SCHMITZ-DUMONT.

G. Patein und **E. Dufau**, *Verbindungen von Antipyrin mit den Oxybenz... säuren und deren Derivate* (vgl. **95**. II. 963; **96**. I. 1282). 1. *Antipyrinsalicylat.* ... gelang nicht, eine Verb. der S. mit 2 Mol. Antipyrin darzustellen. Bekannt ist ... Salipyrin, F. 91—92°. — 2. *Antipyrin-p-oxybenzoat*, $C_7H_6O_3.C_{11}H_{12}N_2O$, farbl... Krystalle, F. 78—82°, l. in 130 Tln. k. W., ll. in sd. W., sll. in A., wl. in Ä. ... 3. *Antipyrin-m-oxybenzoat*, $C_7H_6O_3.C_{11}H_{12}N_2O$, ist flüssig. — Die Oxybenzoës... binden sich also nur mit einem Mol. Antipyrin. Zur Feststellung, ob die Ve... durch die Phenol- oder durch die Carboxylgruppe bewirkt wird, wurden die folg... den Verss. gemacht: 1. *Einwirkung von Antipyrin auf Natriumsalicylat.* In trocke... Luft verflüssigt ein Gemisch der beiden Verbb. sich nicht, an feuchter Luft wird ... demselben W. absorbiert, welches beim Stehen über H_2SO_4 wieder abgegeben wi... Das flüssig gewordene Gemisch zeigt weder saure, noch alk. Rk., wie manchmal b... hauptet worden ist. Anscheinend bildet sich bei dieser Rk. eine sehr zersetzli... Verb. — 2. *Einwirkung von Antipyrin auf Salicylsäuremethylester.* Es ents...

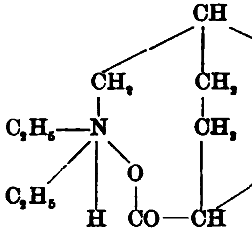
nicht eine molekulare Verb., desgleichen nicht mit Anissäure. — 3. *Einwirkung von Saligenin auf Antipyrin.* Bei dieser Reaktion entsteht eine flüssige Verb. $C_7H_8O_2 \cdot C_{11}H_{12}N_2O$. — Das Antipyrin, welches sich nach bestimmten Regeln (l. c.) mit einfachen Phenolen verbindet, vereinigt sich also auch mit Oxy- und Säurephenolen. Bei den Oxybenzoëss., welche sich nur mit einem, nicht, wie man erwarten könnte, mit zwei Mol. Antipyrin verbinden, bewirkt die Phenolgruppe die Vereinigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1335—38. [8/6.*].) HESSE.

Oscar Piloty, *Über eine Oxydation des Hydroxylamins durch Benzolsulfochlorid.* Durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf überschüssiges Hydroxylamin entsteht *Benzsulfhydroxamsäure*, $C_6H_5SO_2.NHOH$, dreieckige Tafeln aus W., F. ca. 126°, deren Kalium- und Natriumsalze analysiert werden. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus der Benzsulfhydroxams. eine Diacetylverb., F. 85°, durch Alkali und Benzolsulfochlorid wird die S. weiter substituiert, u. es entsteht Dibenzsulfhydroxamsäure neben Stickstoffoxyden. Durch Eisenchlorid, auch Chlorkalk oder Jod, wird die Benzsulfhydroxamsäure zu Dibenzsulfhydroxamsäure, $(C_6H_5SO_2)_2NOH$, F. 110°, von KOENIGS oxydiert; nebenbei entstehen salpetrige S. und Benzolsulfins. Durch rauchende HNO_3 wird die Benzsulfhydroxamsäure in die von KOENIGS beschriebene Verb., $(C_6H_5SO_2)_3NO$, F. 99°, übergeführt, welche Vf. *Tribenzsulfhydroxylamin* nennt. Durch viel Alkali wird die Benzsulfhydroxams. zers.; es entsteht benzolsulfinsaures Kali und eine Lsg., welche untersalpetrige Säure enthält. Durch Neutralisieren dieser Lsg. mit Essigs., Fällen mit Silbernitrat, Filtrieren, Auflösen der gelben Teile des Nd. in wenig 5%ig. HNO_3, abermaliges Filtrieren und genaue Neutralisation des Filtrates erhält man reines *Nitrosylsilber*, $Ag_2N_2O_2$. So ist Hydroxylamin durch folgeweise Behandlung mit Benzolsulfochlorid u. dann mit Alkali zu untersalpetriger S. oxydiert worden; das Benzolsulfochlorid wird dabei zu Benzolsulfins. reduziert. — Analog entsteht aus β-Phenylhydroxylamin und Benzolsulfochlorid, *Benzsulfo-β-phenylhydroxylamin*, F. 121°, welches durch Alkali analog in Benzolsulfinsäure und Nitrosobenzol gespalten wird. — Analog entsteht aus β-Benzalhydroxylamin (2 Mol.) und Benzolsulfochlorid (1 Mol.) *Benzsulfo-β-benzylhydroxylamin*, welches aus Benzol mit Krystallbenzol nach der Formel $2\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5SO_2}{C_6H_5CH_2}>NOH\right)C_6H_6$, F. 92—93°, krystallisiert. Diese Verb. wird durch Natronlauge zwar auch gespalten; es entsteht indessen kein Derivat der untersalpetrigen S., sondern β-Benzaldoxim. — Auch Vf. hat, wie HANTZSCH, die untersalpetrige S. in festem Zustande erhalten, hat sie aber wegen ihrer explosiven Eigenschaften bisher noch nicht weiter untersuchen können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1559—67. 22/6. [12/5*.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

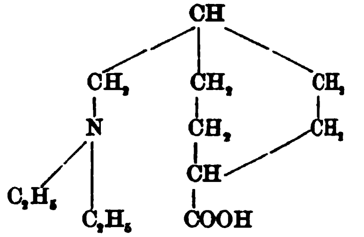
A. Einhorn, *Über die Reduktion der Benzylamincarbonsäuren.* p-Diäthylbenzylamincarbons. wird in amylalkoh. Lsg. durch Na-Amalgam nicht wie in wss. und saurer Lsg. gespalten (vgl. P. FRIEDLÄNDER und M. MOSCZYC **95**. II. 92), sondern in zwei cistransisomere Hexahydross. überführt. Der glatte Verlauf der Rk. ist von peinlicher Einhaltung gewisser, noch nicht näher vom Vf. angegebener Bedingungen abhängig. Aus dem erhaltenen Prod. liefs sich die eine hydrierte S. durch häufiges Umkrystallisieren des Aurochlorates isolieren. Die andere wurde durch Ausziehen des Amylalkohols mit verd. HCl und Eindunsten der sauren Lsg. als Chlorhydrat abgeschieden. Letztere, vom Vf. als cis-S. bezeichnet, hat höchst wahrscheinlich betaïnartige Konstitution. Neben diesen beiden fand sich noch eine N-freie Verb. im Reaktionsprod. In der Ortho-Reihe gelang die Umlagerung der cis-S. durch Erhitzen mit amylalkoh. KOH-Lsg. in die trans-Verb. Die in freiem Zustande bisher vom Vf. isolierten cis-Hexahydrobenzylamincarbonss. sind basische Öle von betäubendem, den krystallinen trans-Verbb. nicht eigenen Geruch. Es werden folgende neue Verbb. angeführt:

cis-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure bildet ein in langen, dünnen Nad F. 235°, krystallisierendes, salzsaures Salz; Pt-Doppelsalz, orangefarbene Nadeln, 208—209°; Aurochlorat, feine, gelbe Nadeln, F. 215—217°. — *o-Diäthylbenzylamin carbonsäure*, zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 105°; Pt-Doppelsalz, F. 200°, Au chlorat, F. 202°, Pikrat, F. 128°, erhalten durch Einwirken von Diäthylamin o-Chlorbenzamid und Verseifen des erhaltenen Prod. mit HCl. — *cis-Hexahydro diäthylbenzylamincarbonsäure* (Formel I.), betäubend und basisch riechendes Chlorhydrat, Nadeln, F. 236—238°, Aurochlorhydrat, kleine Prismen, F. 190°, Chlo platinat, schöne, orangefarbige Nadeln, F. 198°. — *trans-Hexahydro-o-diäthylbenzyl amincarbonsäure* (Formel II.), feine, lange Nadeln, F. 97°, geruchlos; Aurochlor kleine Nadeln, F. 115°, Pikrat, durchscheinende Krystalle, F. 135°. — Als Nebenpr

I.



II.



bei Darst. dieser beiden Verbb. entsteht *o-Oxymethylhexahydrobenzoësäure*, C_6H_{10} $(CH_2OH)CO_2H$, F. 113,5°. — *p-Diäthylbenzylamincarbonsäure*, salmiakähnliche Kry stalle, F. 150°; Chlorhydrat, prachtvolle Prismen, $2H_2O$-haltig, F. 185°, Aurochlor gelbe, flache Blättchen, F. 156°, Chloroplatinat, orangefarbene Prismen, F. 202—2 Pikrat, lange, gelbe Nadeln, F. 174—176°. — *cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincar bonsäure*, farbloses Öl von betäubendem, basischem Geruch, K. 275—280°; Chlor hydrat, feine Nadeln, F. 166—167°. — *trans-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbon säure*. Chlorhydrat, glänzende Blättchen, F. 195°, Aurochlorat, prismatische Nad F. 162—163°, Pikrat, gelbe Nadeln, F. 163—164°. — *Hexahydrophenylamidoessigsäure* Chlorhydrat aus A., Nadeln mit 2 Mol. A., F. 232°.

Bei energischer Reduktion von Benzylamin mit Na in Amylalkohol erhielt in geringen Mengen vier verschiedene Reduktionsprodd., welche später beschrieb werden sollen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1590—94. 22/6. [6/5.] Lab. kgl. Akad. Wissenschaften. München.) SCHMITZ-DUMONT.

C. Loring Jackson und **Sidney Calvert**, *Bromderivate des m-Phenylendiamin* SCHLIEPER hat aus seinen Versuchen (**93**. II. 1088) den Schlufs gezogen, dafs dur Zinn u. Salzs. nur solche Bromatome von Benzolkernen unter Ersatz durch Wasser stoff entfernt werden, welche zu zwei negativen Gruppen in o-Stellung sich befind Die Vff. fanden aber, dafs das bei 192° schm. Tibromdinitrobenzol durch Zinn und HCl zu m-Phenylendiamin reduziert wird, wie wohl nur ein Bromatom des Tribrom dinitrobenzols, $Br.NO_2.Br.NO_2.Br.H$, zu zwei Nitrogruppen o-Stellung einnimmt. D stark negative Charakter der Nitrogruppen hat keinen Einflufs auf die Entfern des Broms, da auch Tribromdiamidobenzol durch Zinn u. HCl in m-Phenylendia verwandelt wird. Da Dibromphenylendiamin sein Brom langsam abgiebt, ist symmetrische Stellung der drei Bromatome zu einander als eine der Ursachen deren leichte Abspaltung anzusehen, aber nicht als ausschliefsliche, da symmetrisch Tribrombenzol durch Zinn und HCl nicht reduziert wird. Dafs die Ggw. ande Substituenten unabhängig von deren Natur die Bromabspaltung erleichtert, geht dar hervor, dafs Tribromanilin durch Zinn und HCl in Dibromanilin verwandelt wird

Tribrom-m-phenylendiamin, $C_6HBr_3(NH_2)_2$, wird durch Einw. von Bromwasser auf das Chlorid des Phenylendiamins erhalten, ohne dafs hierbei das von HOLLEMANN (1865) als Prod. der Rk. angegebene Dibromphenylendiamin entsteht. Tribrom-m-phenylendiamin bildet weifse Nadeln, F. 158°, u. geht durch Behandlung mit Zinn, HCl und etwas A. in m-Phenylendiamin über. Es bildet ein Chlorid mit nur einem Mol. HCl, $C_6HBr_3(NH_2)_2.HCl$, u. geht bei Behandlung mit Acetylchlorid in wasserfreiem Bzl. in das noch bei 330° nicht schm. Diacetamid $C_6HBr_3(NHC_2H_3O)_2$ über. Durch Kochen mit Chlorcarbonsäureester am Rückflufskühler entsteht aus Tribrom-m-phenylendiamin das Diurethan $C_6HBr_3(NHCO_2C_2H_5)_2$, F. 212°. — *Tribromdinitrobenzol*, F. 192°, wird durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigs. hauptsächlich zu Tribrom-m-phenylendiamin reduziert, durch Zinn u. HCl in Ggw. von etwas A. aber direkt zu m-Phenylendiamin.

Während m-Phenylendiamin mit Bromwasser nur ein Tribromderivat giebt, entsteht aus m-Phenylendiacetamid auch bei einem Überschufs von Bromwasser nur *Dibrom-m-phenylendiacetamid*, $C_6H_2Br_2(NHC_2H_3O)_2$, weifse Prismen, die bei 259 bis 260° unter Zers. schmelzen. Durch Erhitzen der Verb. mit konz. HCl werden die Acetylgruppen entfernt, und es entsteht *Dibrom-m-phenylendiamin*, $C_6H_2Br_2(NH_2)_2$, F. 135°. Dasselbe ist stärker basisch, als das Tribromderivat, da es sich in wss. HCl oder HBr l., u. beim Abdampfen der Lsgg. mit 1 Mol. HCl oder HBr Salze giebt. Durch Zinn u. HCl wird es weit langsamer zu m-Phenylendiamin reduziert, als die Tribromverb. — Tetrabromdinitrobenzol, F. 227°, wurde durch Behandlung mit Zinn, HCl und A. in *Monobrom-m-phenylendiamin*, F. 93—94°, verwandelt, in welchem wahrscheinlich die Substituenten symmetrische Stellung, $Br.H.NH_2.H.NH_2.H$, einnehmen. Die Verb. bildet noch leichter Salze, als das Dibromphenylendiamin, und diese Salze enthalten 2 Äquivalente S., z. B. $C_6H_3Br(NH_2)_2.(HBr)_2$. Durch Behandlung der äth. Lsg. des Monobromphenylendiamins mit Brom im geringen Überschufs entsteht *Tetrabromphenylendiamin*, $C_6Br_4(NH_2)_2$, F. 212—213°, eine Verb., welche fast gar keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. (Amer. Chem. J. **18**. 465—89. Juni. Harward College.) BODLÄNDER.

Hugo Weil, *Die Konstitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe.* Die vorliegende Mitteilung ist veranlafst durch die Arbeit von G. v. GEORGIEVICS (vgl. **96**. I. 699). Vf. kommt in einigen Verss. zu Resultaten, die von denen jenes Autors abweichen. Bei längerem Stehen von Rosanilin, Violett- und Grünbase, in 1 Mol. HCl gel. und mit etwas mehr als der berechneten Menge NaOH versetzt, tritt nur geringe Zersetzung ein, die Farbstoffe bleiben Salze und verhalten sich wie richtige quaternäre Ammoniumsalze. Die Einw. von überschüssigem Alkali in der Hitze wird durch die Ggw. der chinoiden Bindung erklärt; der rote Nd., der so aus nicht zu verd. Fuchsinlsg. entsteht, wurde niemals chlorfrei befunden. Werden die Farbstofflsgg. mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so werden sie erst dann chlorfrei, wenn auch die letzte Färbung verschwunden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1541—42. 22/6. [5/6.] Basel.) FROMM.

F. W. Bushong, *Über Benzimidoäthyl- und Benzimidomethyläther.* PINNER hat durch Leiten von Chlorwasserstoffgas in Benzonitril und A. die krystallinischen Additionsprodd. der Salzs. mit den Imidoäthern dargestellt, diese selbst aber nicht isoliert. Man erhält die Äther aus den salzsauren Salzen durch Eintragen in 10%ig. Natronlauge unter Kühlung durch eine Kältemischung, Extraktion des ausgeschiedenen Öles mit Ä., Trocknen der äth. Lsg. mit Chlorcalcium und Dest. des Ä. Das zurückbleibende Öl wird durch Dest. bei vermindertem Druck gereinigt. *Benzimidoäthyläther*, $C_6H_5.C{<}^{NH}_{OC_2H_5}$, sd. ohne Zers. bei 218° unter gewöhnlichem Druck, und hat K_{15}. 106—109°. Der Methyläther hat K_{16}. 96° und sd. unter gewöhnlichem

Druck ohne Zers. bei 206°. Beide Äther sind farblose, bewegliche Fll. von angenehmem eigentümlichen Geruch, die in trockenem, reinem Zustande Monate lang ohne Zers. aufbewahrt werden können. Weder der Methyl-, noch der Äthyläther konnten bei —30° zur Erstarrung gebracht werden. (Amer. Chem. J. **18**. 490—91. Juni. Univ. of Chicago.) BODLÄNDER.

Heinrich Goldschmidt und **R. U. Reinders**, *Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Überganges von Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen. I. Mitteilung.* Unter der Einw. von Salzen der Anilinbasen setzen sich Diazoamidokörper in Amidoazoverbb. um:

$$C_6H_5.NH.N_2C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5N_2.C_6H_4.NH_2.$$

Es sollte der Einfluſs der Temperatur, des katalytisch wirkenden Anilinsalzes und der Konzentration auf diese Umsetzung untersucht werden. Zur Bestimmung des Umsetzungsgrades diente die Messung des aus dem Diazoamidobenzol beim Kochen mit verd. SS. entwickelten Stickstoffs, da nur Diazoamidobenzol hierbei $^2/_3$ seines Stickstoffs gasförmig entwickelt, während Amidoazobenzol unverändert bleibt. Die Umsetzung ist eine monomolekulare Rk. Die für eine solche geltende Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

wo t die Zeit, a die ursprüngliche, $a-x$ die nach t Stunden vorhandene Menge Diazoamidobenzol bedeutet, findet in den Versuchen am Diazoamidobenzol Bestätigung. Die Gröſse k bleibt während eines Versuches bei gleicher Temperatur konstant u. wächst bei der Zunahme der Menge des Anilinsalzes proportional derselben. Die Rk. wurde in 0,5 normaler Lsg. des Diazoamidobenzols in Anilin in Ggw. der 0,05—0,3 normalen Menge Anilinchlorhydrat ausgeführt. Bei Steigerung der Temperatur nimmt die Umlagerungsgeschwindigkeit zu. Die bei 25° und 45° gemessenen Werte von k gestatten die Berechnung der Konstanten A u. B in der VAN't HOFF'schen Gleichung:

$$\log k = \frac{-A}{T} + B.$$

Die gefundenen Zahlen für A und B ergaben für die Umsetzungsgeschwindigkeiten bei 35° und 55° Werte, die mit den gefundenen übereinstimmen. Die Konzentration des Diazoamidobenzols ist ohne erkennbaren Einfluſs auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der Temperatur τ ist die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit k in einer 0,1 normalen Lsg. von salzs. Anilin durch die Gleichung gegeben:

$$\log k^{\tau}_{0,1} = -\frac{5355,78}{273+\tau} + 15,751.$$

In einer n-normalen Lsg. ist die Geschwindigkeitskonstante 10n mal so groſs, als der aus dieser Gleichung berechnete Wert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1369—1377. 8/6. Amsterdam.) BODLÄNDER.

C. Willgerodt, *Rationelle Darstellungsweisen von Jodoverbindungen.* Die bisherigen Darstellungsmethoden der Jodoverbb. verlaufen nach der Gleichung:

$$2C_6H_5JO = C_6H_5JO_2 + C_6H_5J.$$

Hierbei können natürlich nur gegen 50% des Ausgangsmaterials an Jodoverb. gewonnen werden. Um bessere Ausbeuten zu erzielen, verwendet Vf. als Oxydationsmittel unterchlorige S. u. deren Salze. So kann Jodobenzol aus Jodosobenzol dargestellt werden 1. durch unterchlorige Säure (aus Chlorkalklsg. und CO_2), 2. durch

Schütteln mit wss. Chlorkalklsg., 3. mit Hilfe von unterchlorigsaurem Natrium; bei dieser Methode ist die Ausbeute an Jodobenzol schlecht, im Filtrat findet sich Diphenyljodiniumchlorid. — Jodobenzol kann man auch aus Phenyljodidchlorid mit Hilfe von unterchlorigsaurem Natron oder Chlorkalklsg. darstellen. Beide Rkk. verlaufen quantitativ nach den Gleichungen:

$$2C_6H_5JCl_2 + 2NaOCl + 4NaOH = 2C_6H_5JO_2 + 6NaCl + 2H_2O,$$
$$2C_6H_5JCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2Ca(OH)_2 = 2C_6H_5JO_2 + 3CaCl_2 + 2H_2O.$$

Jodobenzol kann man auch aus Jodbenzol darstellen, wenn man dasselbe in W. erst mit Chlor, dann mit NaOH und dann wieder mit Chlor behandelt, oder wenn man es mit einer Lsg. von unterchloriger S. erst schüttelt und dann längere Zeit stehen läfst. Auch durch Behandlung mit unterbromigsaurem Natron wird Jodbenzol in Jodobenzol übergeführt. — p-Chlorjodobenzol entsteht quantitativ aus dem entsprechenden Jodidchlorid durch Chlorkalklsg. — p-Jodotoluol entsteht gleichfalls quantitativ durch Chlorkalklsg. aus dem entsprechenden Jodchlorid oder aus p-Jodtoluol in untergeordneter Ausbeute, wenn dasselbe in Eg.-Lsg. in mit Chlor behandeltes Chlorwasser tropft, und das Reaktionsprod. dann mit NaOH behandelt wird. — *β-Jodonaphtalin*, Explosionspunkt 200°, wl. in Eg., unl. in Ä. u. Bzl., wird erhalten durch Chlorierung des β-Jodnaphtalins in Chlf.-Lsg. und Behandlung des Jodidchlorids mit Chlorkalklösung, in den Mutterlaugen des Jodonaphtalins findet sich β-Jodo-o-phtalsäure, abgeschieden in Form des Jodidchlorids. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1567—75. 22/6. [29/5.] Freiburg i. B.) Fromm.

Roland Scholl u. **Georg Matthaiopoulos**, *Zur Kenntnis der α-Halogenketoxime.* Aus α-Halogenketonen sind bisher durch Hydroxylamin nur Glyoxime erhalten worden. In der That kann man aber unter geeigneten Bedingungen α-Halogenacetoxime erhalten, welche gegen Temperaturerhöhung empfindlich sind und durch Hydroxylamin leicht in Glyoxime übergehen. Grofse Schwierigkeiten bereitet die Darst. reiner α-Halogenketone, dieselben sind oft mit Dichlorprodd. verunreinigt u. von diesen weder direkt, noch in Form ihrer Oxime zu trennen. — Reines, nach Fritsch dargestelltes Monochloraceton liefert bei 0° mit den berechneten Mengen von Hydroxylamin u. Krystallsoda *Monochloracetoxim*, $CH_2Cl.C(NOH).CH_3$, K_9 = 71,2°, K_{21}. = 84,5°, K_{46}. = 98°, K_{767}. = 171° unter Zers. Durch längeres Erhitzen zerfällt die Verb. unter Bildung von Salmiak, HCl und Monochloraceton. Neben dieser Verb. entsteht immer Methylglyoxim. Wird zur Darst. käufliches Monochloraceton verwendet, so erhält man ein nicht trennbares Gemisch, K_{14}. 76,5°, von Mono- und Dichloroxim. Durch Einw. von Stickstofftetroxyd auf eine kaltgehaltene äther. Lsg. von Monochloracetoxim entsteht *Monochlorpropylpseudonitrol*, sehr zers. Verb., ein blaues Öl darstellend, welche durch Chroms. in Eg. in *1-Chlor-2-dinitropropan*, K_{14}. 103—105°, K. 200—202°, übergeht. — *Monobromaceton* ist in reinem Zustande bisher unbekannt und wird nach dem von Fritsch angegebenen Verf. durch Einw. von Brom auf Aceton u. Marmor dargestellt. So erhält man fast reines Monobromaceton, K_8 31,4°, K_{725}. 136,5°. *Monobromacetoxim*, analog der Chlorverb. dargestellt, wird von beigemengtem Bromketon durch Erhitzen in vacuo bis auf 80° befreit. Das Oxim darf nicht destilliert werden, man gewinnt es durch starkes Abkühlen des Destillationsrückstandes, Absaugen und wiederholtes Umkrystallisieren aus PAe. bei höchstens 40° als Krystalle F. 36,5°. Das Monobromacetoxim reizt die Augen stark, explodiert bei raschem Erhitzen und zeigt in kleinen Mengen K_8. 82,8°; die Überführung in Monobrompropylpseudonitrol ist noch nicht geglückt. — Reines Monojodaceton ist unbekannt, trotzdem einige Autoren es dargestellt haben wollen. Man erhält es, wenn man 20 g Monochloraceton mit einer konz. wss. Lsg. von 40 g Jodkalium durch Methylalkohol zu homogener Lsg. bringt. Das nach 48 Stunden abge-

trennte Öl zeigt K_{11}. 58,4° und ist reines *Monojodaceton*. — *Monojodacetoxim*, dargestellt wie oben, schm. bei 64,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1150—58. 22/6. [1/6.] Karlsruhe u. Zürich.) FROMM.

John E. Mackenzie, *Dimethoxydiphenylmethan und einige seiner Homologen*. Benzophenonchlorid wurde zur alkoh. Lsg. von Natriummethylat gegeben und, nachdem die Rk. begonnen hatte, wurde das ganze 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Umkrystallisation aus A. wurden 81% von der nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2CCl_2 + 2NaOCH_3 = (C_6H_5)_2C(OCH_3)_2 + 2NaCl,$$

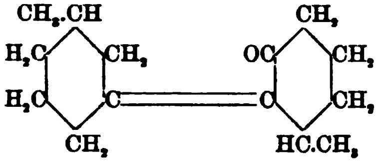
theoretischen Menge an reinem Dimethoxydiphenylmethan gewonnen. Die Krystalle sind vollständig farb- und geruchlos, schm. bei 106,5—107° und sd. bei 288—290° ohne Zers. Sie sind ll. in A., h. Methyl- und Äthylalkohol und Bzl., wl. in k. Bzl., unl. in W. Die Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wird durch Alkalien nicht angegriffen, durch SS. unter Bildung von Benzophenon zers. In ähnlicher Weise wurde Diäthoxydiphenylmethan in 85% der berechneten Ausbeute gewonnen. Die farblosen Krystalle haben F. 51,5—52° und sind in Löslichkeit u. allgemeinem Verhalten der Methoxyverb. ähnlich. Bei der Darst. des Dibenzoxydiphenylmethans, $(C_6H_5)_2C(OC_7H_7)_2$, wird ähnlich verfahren; nur wird die Mischung des Chlorids mit dem Natriumbenzylat auf 205—210° erwärmt. Die Krystalle haben F. 104—105° u. zers. sich bei der Dest.; sie zerfliefsen an der Luft und werden leicht durch die üblichen Lösungsmittel in der Hitze gel., weniger leicht in der Kälte. (London Chem. Soc. [21/5*.]; Chem. News **73**. 268. 5/6.) BODLÄNDER.

Frederick D. Chattaway und **R. C. T. Evans**, *Die Diphenylbenzole. I. m-Diphenylbenzol.* Von den drei möglichen Diphenylbenzolen, $C_6H_4(C_6H_5)_2$, sind zur Zeit nur zwei bekannt, das p-Diphenylbenzol u. das sogen. Isodiphenylbenzol. Die Konstitution der erstgenannten Verb. ist dadurch festgestellt, dafs dieselbe aus p-Dibrombenzol dargestellt worden ist, und dafs sie bei der Oxydation p-Diphenylcarbons. u. Terephtals. giebt. Unbestimmt ist bisher die Konstitution des Isodiphenylbenzols. Leitet man Benzoldampf durch ein rotglühendes Rohr, so erhält man ein Gemisch von KW-stoffen; aus der bei 400° sd. Fraktion wurden p-Diphenylbenzol und *Isodiphenylbenzol* isoliert. Letzteres giebt bei der Oxydation hauptsächlich ein Gemisch von Benzoës., p-Diphenylcarbons. und Terephtals. Ein bindender Schlufs auf die Konstitution kann hieraus nicht gezogen werden. Das Monobromderivat des Isodiphenylbenzols wird durch Oxydation in eine S. verwandelt, die durch Reduktion in Diphenylmonocarbons. übergeht. Hieraus folgt, dafs die Phenylgruppen wahrscheinlich m-Stellungen zu einander einnehmen. *m-Diphenylbenzol* wurde durch die Einw. von geschmolzenem Natrium auf ein Gemisch von m-Dichlorbenzol u. Chlorbenzol in einer sd. Lsg. in Xylol dargestellt u. durch fraktionierte Dest. leicht von den übrigen Reduktionsprodd. getrennt. Da m-Dichlorbenzol in Ggw. von Aluminiumchlorid nur geringe Einw. auf Bzl. besitzt, konnte m-Diphenylbenzol auf diesem Wege nicht dargestellt werden. Der KW-stoff ist eine farblose Substanz, die sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln l. und daraus in sternförmigen Aggregaten dünner Nadeln kryst.; er hat F. 84°, K_{706}. 369°, und hat die Zus. u. giebt die Gefrierpunktserniedrigung in Bzl., die der Formel $C_6H_4(C_6H_5)_2$ entspricht. Das m-Diphenylbenzol ist mit dem sog. Isodiphenylbenzol aus Bzl. identisch. (London Chem. Soc. [21/5*.]; Chem. News **73**. 266—67. 5/6.) BODLÄNDER.

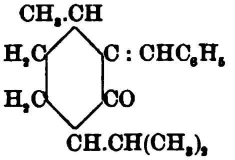
O. Wallach, *Über Kondensationsprodukte cyklischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe.* Das cyklische Methylhexanon, $C_7H_{12}O$ (**96**. I. 492) ist sehr reaktionsfähig u. geht leicht Kondensationen ein. — *Bicyklisches Keton* $C_{14}H_{22}O$. Beim Einleiten von trockenem HCl in Methylhexanon scheiden sich Krystalle von $C_{14}H_{22}O$.

HCl aus, welche, aus CH_3OH umkrystallisiert, bei 90° schm. Die analoge HBr-Verb. des Ketons $C_{14}H_{22}O$ wird ebenso dargestellt, F. 90—91°. Durch Erhitzen mit Anilin werden diese Halogenverbb., welche Derivate eines hydrierten Ditolyls sind, zers., u. das freie Keton mit Wasserdampf destilliert, getrocknet u. im Vakuum fraktioniert, K_{18}. 143—144°, dickes, schwach riechendes Öl. *Oxim*, $C_{14}H_{22}NOH$, F. 120°; letzteres giebt bei der Reduktion die *Base* $C_{14}H_{23}NH_2$, F. 50°, K_{20}. 165—166°, deren Chlorhydrat in Wasser wl., deren Nitrat swl. ist. Konstitution des Ketons wahrscheinlich Formel I.:

I.



II.



Methylhexanon geht auch mit Hilfe alk. Kondensationsmittel neue interessante Verbb. ein. — Gleiche Moleküle Methylhexanon und Benzaldehyd kondensieren sich mit konz. Natriumäthylatlsg. zu *Benzylidenmethylhexanon*, $C_7H_{10}O:CH.C_6H_5$, fast farblose, in Ä. sll. Krystalle, F. 59°, K_{12}. 190—200°; *Oxim*, F. 109—110°.

Dibenzylidenmethylhexanon, $C_6H_5CH:C_7H_8O:CHC_6H_5$, aus $2C_6H_5CHO$ u. $1C_7H_{12}O$, intensiv gelbe Nadeln, wl. in A., F. 126—128°. Auch mit Aceton in alkoh.-alk. Lsg. geht Methylhexanon eine Verb. ein (mehrwöchentliche Einw.); nebenbei entsteht ein pulegonartiger Körper. — Das Cyklomethylhexanon verhält sich hinsichtlich seiner Kondensationsfähigkeit wie Aceton; dieses Verhalten wird bedingt durch die Beweglichkeit der H-Atome in den dem Carbonyl benachbart stehenden Methylengruppen.

Benzylidenmenthon, $C_{10}H_{16}O.C_7H_6$. Leitet man in ein Gemisch von Menthon u. Benzaldehyd (gleiche Mol.) trockene HCl, so erhält man weiſse Nadeln von $(C_{10}H_{18}O.C_7H_6)$.HCl, F. 140°, aus denen mit Natriumäthylat Benzylidenmenthon (II.) abgespalten wird. Dickes Öl, K_{12}. 188—189°, Bromid, F. 115—116°, *Oxim*, F. 160—161° (aus Ä. und A.). Analog kondensiert sich Pulegon, welches im Gegensatz zum Menthon auch durch Natriumäthylat leicht kondensiert wird, zu *Benzylidenpulegon*, dickes Öl, K_{19}. 202—203°. Auch Carvon ist kondensationsfähig. — *Benzylideneucarvon*, $C_{10}H_{12}O.CHC_6H_5$, bildet sich leicht aus Eucarvon und C_6H_5CHO bei Gegenwart von Natriumäthylat, meſsbare Krystalle, F. 112—113°; daneben entsteht ein zweiter Körper vom F. 193—194°. *Dibenzylidensuberon*, $C_6H_5CH : (C_7H_8O) : CHC_6H_5$, aus Suberon (1 Mol.), C_6H_5CHO (2 Mol.) und Natriumäthylat, farblose Krystalle, F. 107—108°. *Dibenzylidenmethylpentanon*, $C_6H_5CH : C_6H_8O : CHC_6H_5$, gelbe, in A. wl. Krystalle, F. 149—151°, analog der vorigen Verb. erhalten. Das Methylpentanon (SEMMLER, 93. II. 298) kondensiert sich mit Aceton und Alkalien zu einer phoronartigen Verb., welche ein bei 85—87° schm. *Oxim* liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1595—1601. 22/6. [8/6.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) V. SODEN.

F. Stanley Kipping, *Derivate der Camphersäure.* Es werden zahlreiche Derivate der Camphers. beschrieben, die aus π-Bromcamphers. dargestellt wurden, und über die zum Teil schon früher berichtet worden ist. Die Erklärung der Bildungsweisen, Eigenschaften und Beziehung der einzelnen Substanzen zu einander erfolgt auf der Grundlage der BREDT'schen Formel für Camphersäure. Die Laktonmonocarbonsäure, $C_{10}H_{14}O_4$, F. 165°, welche entsteht, wenn eine wässerige Lsg. des Natriumsalzes der π-Bromcamphersäure gekocht wird, leitet sich von der Trans-π-hydroxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, F. 131°, ab, während die beständigere Isomere, F. 226°, das Lakton einer Cis-π-hydroxycamphers. ist, die nur in der Form eines Salzes zu bestehen scheint.

Diese Laktonss. werden als *Trans-* und *Cis-π-camphansäuren* bezeichnet, um auszudrücken, dafs sie isomer sind u. in naher Beziehung stehen zur *w*-Camphans., welche ein Derivat der *w*-Bromcamphers. ist (**96.** I. 308). Trans-π-camphansäureanhydrid krystallisiert in Prismen von unbestimmtem F.; das isomere Anhydrid der Cis-S. krystallisiert in Tafeln oder Platten, F. 164—165°. *Trans-π-camphanamid*, $C_8H_{13}O_2$. $CO.NH_2$, wird bei Behandlung des bei 114—115° schm. π-Bromcamphersäuremethyläthers mit wss. Ammoniak gewonnen u. krystallisiert aus wss. Ammoniak in durchsichtigen, bei 114—115° schm. Oktaedern. *Cis-π-camphansäureäthyläther* krystallisiert in Prismen, F. 175°. Die durch Oxydation von Cis-π-camphansäure mit Kaliumpermanganat dargestellte *w-Hydroxycis-π-camphansäure*, $C_{10}H_{14}O_5$, scheidet sich aus W. in durchsichtigen, wasserhaltigen Prismen, F. 264—265°, aus. Wird die Säure mit Acetylchlorid erhitzt, so entsteht die *w*-Acetoxycis-π-camphans., $C_{10}H_{13}O_4.O.CO.CH_3$, welche gute, bei 123—124° schm. Krystalle bildet. Bei Behandlung von Trans-π-hydroxycamphers. mit Acetylchlorid entsteht das *π-Acetoxycamphersäureanhydrid*, $C_{12}H_{16}O_5$, welches monokline Tafeln bildet und bei 86—87°, nach dem Erstarren bei 89—90° schmilzt.

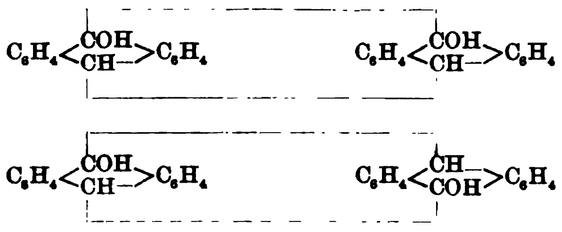
Wird Trans-π-camphans. oder π-Hydroxycamphers. mit Salpeters. oxydiert, so wird sie quantitativ in eine Tricarbons. der Formel $C_{10}H_{14}O_6$, F. 196°, verwandelt, welche als *Transcamphotricarbonsäure* bezeichnet wird. Die Substanz krystallisiert aus W. in derben, rhombischen Pyramiden u. ist sehr beständig gegen die üblichen oxydierenden Agenzien. Ihre Bildung aus π-Hydroxycamphers. zeigt, dafs letztere Substanz die Gruppe $CH_2.OH$ enthält, und dafs mithin der π-Substituent in allen π-Derivaten Wasserstoff einer Methylgruppe ersetzt hat. Transcamphotricarbonsäureanhydrid, $C_{10}H_{12}O_5$, bildet monokline, bei 253—254° schm. Krystalle. Erwärmt man die Transcamphotricarbons. mit Brom und amorphem Phosphor auf 100° u. erhitzt darauf das Prod. mit W., so entstehen zwei isomere Laktone der Formel $C_{10}H_{12}O_6$. Beide sind Derivate einer π-*w*-Dihydroxycamphotricarbons. der Formel $C_{10}H_{14}O_7$. Das eine Lakton (β-Lakton) krystallisiert in sechsseitigen, bei 220° schm. Tafeln, das andere (γ-Lakton) in flachen Nadeln von unbestimmtem F., das γ-Lakton entsteht aus dem β-Lakton durch Erhitzen desselben mit Alkalien und folgendem Ansäuern. Beim Schmelzen der Trans-S. mit Kali erhält man das Kaliumsalz der *Ciscamphotricarbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_6$; die S. krystallisiert in derben, durchsichtigen Prismen u. hat, da sie leicht in das Anhydrid übergeht, keinen bestimmten F. Ihr Anhydrid entsteht auch beim Erhitzen der Trans-S. für sich oder mit konz. Schwefels. und krystallisiert aus Bzl. in Prismen, die an der Luft effloreszieren und bei 220° schm. (London Chem. Soc. [21/5.*]; Chem. News **73.** 267. 5/6.) Bodländer.

William Jackson Pope, *Über einige Substanzen, welche Drehungsvermögen im flüssigen und krystallisierten Zustande zeigen.* Es sind bisher nur zwei Stoffe bekannt, welche im krystallisierten und im gelösten Zustand Zirkularpolarisation besitzen; der Matikocampher und das Rubidiumtartrat. (Auch das Strychninsulfat. D. Ref.) Auch die von Kipping dargestellte *Cis-π-camphansäure*, die hexagonal krystallisiert, ist im krystallisierten Zustande aktiv und dreht ebenso wie die amorphe und die gelöste Substanz die Polarisationsebene nach links. Der Drehungswinkel wurde nicht gemessen und die Zirkularpolarisation nur aus der Interferenzfigur geschlossen. Die Krystalle sind stark pyroelektrisch. Eine andere von Kipping dargestellte Substanz, die *Transcamphotricarbonsäure*, ist im gelösten Zustande und in ihren wasserhaltigen Krystallen optisch aktiv. Indessen ist die Aktivität der Krystalle nur eine scheinbare, da dieselben nur pseudohexagonal sind und aus Blättchen zweiaxiger Krystalle in ähnlicher Weise aufgebaut sind, wie die Glimmerkombination von Reusch. An den Kanten der tafelförmigen Krystalle, wo die Individuen sich nicht überdecken, ist die zweiaxige Interferenzfigur deutlich zu erkennen, während die Mitte

die Interferenzfigur einaxiger aktiver Krystalle zeigt. (London Chem. Soc. [21/5.*]; Chem. News **73**. 267—68. 5/6.) BODLÄNDER.

W. R. Orndorff und **C. L. Bliss**, *Dianthranol, ein Dihydroxylderivat des Dianthracens.* ORNDORFF und CAMERON haben (**96**. I. 41) darauf aufmerksam gemacht, dafs sich aus Lsgg. von Anthranol in Bzl. im direkten Sonnenlicht eine dem Anthranol wahrscheinlich polymere Substanz ausscheidet. Dieselbe Substanz scheidet sich auch aus alk. Lsgg. von Anthranol bei Einw. der Luft aus, und sie entsteht auch aus Anthranol beim längeren Kochen von dessen Lsgg. in Xylol am Rückflufskühler. Man erhält durch Kochen der Lsg. in Aceton mit Knochenkohle oder durch Behandlung der Lsg. mit Schwefeldioxyd die zuerst gelb gefärbte Substanz in Form von farblosen Krystallen, die aus Eg. und Bzl. umkrystallisiert, schöne Tafeln oder Säulen bilden. Die Substanz hat die Zus. des Anthranols, aber, wie die Siedepunktserhöhung beider Stoffe in Bzl. ergab, das doppelte Molekulargewicht des Anthranols. Die Substanz wird demnach als *Dianthranol* bezeichnet. Sie schm. bei etwa 250° unter Zers., ist fast unl. in Ä., wl. in A., leichter l. in Aceton, Eg. und Bzl. und sll. in Chlf. In Lsgg. von Alkalien l. sich das Dianthranol selbst bei langem Kochen nicht und läfst sich dadurch bequem vom Anthranol trennen. Beim Erhitzen von Dianthranol im Schwefelsäurebade wird es zersetzt und scheint dabei eine kleine Menge Anthranol zu bilden. Anthranol krystallisiert nach **Gill** rhombisch (a : b : c = 0,8124 : 1 : 0,0402), Dianthranol monoklin (a : b : c = 2,307 : 1 : 1,7701; β = 87° 3′ 30″).

Die Unlöslichkeit des Dianthranols in Alkalien liefs es möglich erscheinen, dafs dasselbe keine Hydroxylgruppen enthalte. Indessen liefs sich durch Erhitzen von Dianthranol mit Essigsäureanhydrid im Überschufs und Natriumacetat auf 1[illegible]0—190° im geschlossenen Rohr ein Diacetyldianthranol, $\left(C_6H_4<{}^{CH}_{CO(C_2H_3O)}>C_6H_4\right)_2$, darstellen, welches aus der Lsg. in A. durch W. in hellgelben Tafeln ausgeschieden wird, die bei 276—279° unter Zers. schm. und in Chlf. sll., in Bzl. und A. wl. sind und sich wesentlich von dem isomeren Acetylderivat des Anthranols unterscheiden. — Die Konstitution des Dianthranols läfst sich dahin deuten, dafs zwei Mol. Anthranol, $C_6H_4<{}^{CH}_{COH}>C_6H_4$, in einer der beiden folgenden Weisen verknüpft sind:



Die zweite Formel ist den Vff. wahrscheinlicher, weil hierbei ähnliche Gruppen am weitesten von einander entfernt sind, u. weil auch die monokline Symmetrie der räumlichen Formel am besten mit der monoklinen Symmetrie der Krystalle übereinstimmt. (Amer. Chem. J. **18**. 453—65. Juni. Cornell University.) BODLÄNDER.

J. H. Kastle, B. C. Keiser u. Ernest Bradley, *Über die Halogenderivate der Sulfonamide.* Die Verbb. wurden durch Behandlung der Lsgg. der Sulfonamide in möglichst wenig Kalilauge mit freiem Chlor oder Brom dargestellt, in wenig A. gel. und durch tropfenweisen Zusatz von W. wieder gefällt und dadurch gereinigt. Das *Benzoldichlorsulfonamid*, $C_6H_5.SO_2.NCl_2$, hat F. 70° u. explodiert bei höherer Tem-

peratur. Bei Behandlung mit Salzs. oder Bromwasserstoff giebt die Verb. Chlor ab, wobei das Amid regeneriert wird. p-Toluoldichlorsulfonamid hat F. 80° u. ist dem Benzolderivat ähnlich. p-Brombenzoldichlorsulfonamid hat F. 106°. *Benzoldibromsulfonamid*, $C_6H_5.SO_2.NBr_2$, schm. bei 110° unter Zers.; p-Chlorbenzoldibromsulfonamid ist schon früher (**96**. I. 66) beschrieben worden. Jodsubstitutionsprodukte konnten nicht dargestellt werden. Die a. a. O. beschriebene Verwendung des Benzoldichlorsulfonamids zum Nachweis von Jod beruht auf der Bildung von Perjodiden der Sulfonamide bei der Einw. des Chlorderivates auf Jodkalium. Diese Perjodide spalten bei der Auflösung in Chlf. oder CS_2 ihr Jod gröfstenteils ab. Der Nachweis, dafs die oben beschriebenen Verbb. Chlor- u. Bromsubstitutionsderivate der Sulfonamide und nicht Additionsprodukte etwa der Formel $C_6H_5.SO_2.NH_2.Cl_2$ sind, beruht vornehmlich darauf, dafs ein Molekül derselben zwei Atome aktiven Sauerstoffs entbindet, was durch die Messung der oxydierenden Einw. auf SO_2, HJ und As_2O_3 festgestellt wurde:

$$C_6H_5.SO_2NCl_2 + 2H_2O = C_6H_5.SO_2NH_2 + 2HCl + 2O.$$

Auch die Explosibilität der Verbb. spricht dafür, sie als Derivate eines Chlorstickstoffs aufzufassen. (Amer. Chem. J. **18**. 491—502. Juni. State College of Kentucky.) BODLÄNDER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

O. Seiter, *Studien über die Abstammung der Saccharomyceten.* Vorläufige Mitteilung. Vf. hat sich gleichfalls mit Aspergillus Oryzae beschäftigt u. die Verss. von KOSAI und YABE, sowie diejenigen von KLÖCKER u. SCHIÖNNING (**96**. I. 451; II. 110) nachgeprüft und Resultate erhalten, welche mit denen der letztgenannten übereinstimmen. Da das Sterilisieren der Weinbeeren, um einwandsfreie Ergebnisse zu erhalten, mit Schwierigkeiten verknüpft ist, hat Vf. einen Modus angegeben, wie man dies sicher erreichen kann. Demzufolge wurden die Beeren zuerst mit sterilisiertem W., dann mit etwa 40%ig. A. gewaschen, der A. durch keimfreies W. verdrängt und darauf einen Tag lang in 0,3%ige wss. Salicylsäurelsg. eingelegt; letztere tötet wilde Hefen und deren Sporen, wie H. WILL gezeigt hat. Darauf wurden die Weinbeeren wieder mit sterilem W. gut abgespült und nunmehr jede Beere einzeln 14 Tage bis 3 Wochen lang in ein Kölbchen mit 30 ccm steriler, gehopfter Würze bei 25° C. in den Thermostaten gebracht. Hier zeigte es sich, ob die Beeren steril waren oder nicht. Dieselben wurden in ersterem Falle mit einem Tropfen Kanadabalsam in einer sterilen Glasdose befestigt und das Dematium darauf geimpft. Vf. arbeitete auch mit Reinkulturen von Dematium pullulans sowohl von Berberitzen, wie von eingetrockneten Geisenheimer Trauben; diese beiden Dematiumkulturen verhielten sich völlig identisch. Niemals konnte Vf. hierbei die von JÖRGENSEN beschriebene Torulavegetation (**95**. I. 1006; II. 539) entdecken, ebensowenig wie die Chalaravegetation und Endosporenbildung bei Dematium; dies war auch nicht der Fall, als Weinproben oder Weinhefen untersucht wurden. Formen, welche anfangs den Eindruck machten, als ob sie Endosporen waren, wurden später als Öltröpfchen erkannt. Eine Bestätigung der Angaben von ECKENROTH u. HEIMANN (**95**. II. 875) lieferte die Nachprüfung der Verss. der Genannten ebenfalls nicht, so dafs der Vf. die Abstammung der Saccharomyceten von Schimmelpilzen als noch nicht bewiesen ansehen mufs, wenn auch die Möglichkeit vorhanden sei, dafs die Hefearten aus einer mit der Zeit ausgestorbenen Pilzgattung hervorgegangen sein könnten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II.) 301 bis 307. Vers.-Stat. f. Bierbr. Nürnberg.) PROSKAUER.

Just. Chr. Holm, *Über die Aufbewahrung der Hefe in Saccharoselösung.* Die Saccharoselsg. eignet sich nicht für alle Heferassen zur Aufbewahrung. Eine aus

Jamaica stammende Melassehefe war schon nach einem Jahre abgestorben, während dieselbe in Würze nach $2^1/_2$ Jahren noch fortlebte. Diese Hefe, welche zu den sogenannten Schizosaccharomycetenarten gehört, scheint bei der Rumgärung eine Rolle zu spielen, indem sie dazu beiträgt, dem Destillate ein eigentümliches Aroma zu verleihen. Eine ganz ähnliche Ausnahme scheint die von SCHIÖNNING beschriebene Art (wahrscheinlich identisch mit BEYERINCK's Schizosaccharom. octosporus) zu machen. Diese einzelnen Formen ausgenommen, welche eine besondere Gruppe unter den Saccharomyceten bilden, scheinen sonst alle Saccharomyceten u. Nichtsaccharomyceten in einer $10^0/_0$ig. Saccharoselsg. sehr lange leben zu können. Als wesentliche Bedingung hierfür ist hervorzuheben, dafs man Kolben besitzen mufs, welche die Verdunstung der Fl. nicht gestatten und wenig Raum beanspruchen. Vf. beschreibt zwei solche Gefäfse, die sich gut bewährt haben. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 2. [Abteilung II.] 313—16. Gärungsphysiolog. Labor. von JÖRGENSEN. Kopenhagen.)

PROSKAUER.

Th. B. Osborne und **G. F. Campbell**, *Die chemische Natur der Diastase.* II. (vgl. **95**. II. 571). Durch fortgesetzte Dialyse von wss. Diastaselsgg. gegen A., Auflösen der dabei erhaltenen Ausscheidungen in W., Dialysieren dieser neuen Lsgg. gegen A. und so weiter suchten Vff. ein reinstes Enzym von höchster diastatischer Wirkung darzustellen. Es zeigte sich jedoch, dafs mit fortschreitender Reinigung die diastatische Kraft des Präparates nicht immer stieg, sondern von einem nicht näher ermittelbaren, bei verschiedenen Verss. verschieden sich stellenden Grade der Reinheit wieder abnahm bis zur Inaktivität. Je weiter die Diastase gereinigt wurde, desto empfindlicher zeigte sie sich gegenüber den äufseren Bedingungen. Demgegenüber wird die verzuckernde Kraft des Enzyms ein unsicheres Kriterium für seine Reinheit. Dafs dieses Proteïd nicht der einzige wirkende Faktor bei Spaltung der Stärke ist, folgern Vff. aus dem grofsen Einflufs, welchen verschiedene Substanzen, z. B. NaCl, Na_2HPO_4, K_3PO_4, H_3PO_4, Essigs., Citronens. etc., der Lsg. zugesetzt, auf die Wirksamkeit des Diastasepräparates ausüben. Wahrscheinlich ist das reine Enzym von schwacher Wirkung u. bedarf zur Entw. seiner verzuckernden Fähigkeit eines accessorischen Bestandteiles, welcher ihm bei der Reinigung entzogen wird. So scheint Albumin ein wesentlicher Faktor bei dem diastatischen Prozefs zu sein; denn die von Albumin befreiten Diastasen zeigten sich inaktiv, während das Maximum der Wirkung bei an Albumin reichsten Präparaten auftrat. Aktive Diastase wurde nur aus Lsgg. erhalten, deren Gehalt an A. bei der Dialyse 50—60% betrug, wodurch ausgeschlossen ist, dafs dies Enzym ein nur mechanisch von dem Proteïd mit niedergerissener Körper sei. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 536—42. Juni. [15/5.].) SCHMITZ-D.

E. E. Ewell u. **H. Wiley**, *Der Einflufs der Acidität auf die Entwicklung der Nitrifikationsorganismen.* Es werden einige Vorverss. zur Kenntnis gebracht. Eine Nährlsg., bestehend aus 0,943 g $(NH_4)_2SO_4$, 1,0 g Na_2HPO_4, 0,5 g $MgSO_4$ und einer Spur $CaCl_2$ auf 1 l W. wurde mit 40 verschiedenen Bodenarten geimpft und nach zwei Monaten durch Titration der verschiedenen Fll. mit Normalalkali und Phenolphtaleïn Vergleichswerte für den in HNO_3 umgewandelten N der Lsg. ermittelt. Fünf der benutzten Bodenproben brachten zunächst keine Nitrifikation des vorhandenen Ammoniak-N der Lsg. hervor, doch trat dieselbe bei derselben Probe ein, als $CaCO_3$ zur Neutralisation vorhandener S. zugesetzt wurde. Mit Ausnahme von drei Fällen war das Endprod. des Prozesses nur Nitrat, in diesen drei war neben Nitrat eine geringe Menge Nitrit vorhanden. Die Nitrifikation hörte auf, sobald die Acidität der Fll. einen Wert entsprechend 3—4 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali erreicht hatte. Die Menge des nitrifizierten N lag in den ~~meisten Verss.~~ nahe dem Mittelwert von 22 Tln. N auf eine Million Teile des in der Nährlsg. gegebenen Ammoniak-N; nur bei zwei

sehr kalkreichen Bodenarten stieg dieser Betrag auf 130 und 140 Teile. (J. Am. Chem. Soc. **18**. 475—84. Juni. [9/5.*] Chem. Lab. U. S. Department of Agricult.

SCHMITZ-DUMONT.

B. A. van Ketel, *Über das Luftfilter von „van Hest“.* Beim Sterilisieren v. Milch, Gemüse und ähnlichen Handelsprodukten wird jetzt statt eines luftdicht, aber nach längerem Gebrauch leicht unsicheren V. schlusses, das Luftfilter von VAN HEST mit gut. Erfolge angewandt. Vf. untersuchte, ob das L. filter auch dann noch genügend funktioniert, w. bei rascher Abkühlung des sterilisierten Produktes d. äufsere Luft rasch und gewaltsam durch das Fil. gesogen wird. Zu dem Zwecke bediente er sich d. beistehenden App. (Fig. 25). In *A* wird LÖFFLER. sche Bouillon gebracht, in das Rohr *C* ein W. pfropf gesteckt und bei geöffnetem Hahn *E* e. Stunde bei 100° sterilisiert. Nach Abkühlung w. um das Luftfilter *D* eine offene Schweinsblase g. bunden, gefüllt mit Talkpulver und lebenden Sp. von Bacillus subtilis. Nun wird Luft durch *C* g. saugt und ab und zu der Hahn *E* plötzlich geöff. indem man gleichzeitig die Schweinsblase mit d. Hand drückt, so dafs das Luftfilter stets von e. bacillenreichen Staubwolke umgeben ist. Das Fil. hielt alle Bakterien zurück und Vf. empfiehlt da. seinen Gebrauch auf wärmste. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 155—60. Mai. Amsterd.

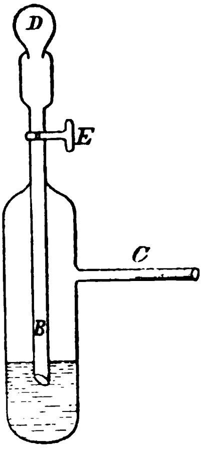


Fig. 25.

MUHLERT.

Br. Tacke, *Über das Verhalten der Bakterien der Leguminosenknöllchen ge. Ätzkalk.* Die in der Emsabteilung der Moorversuchsstation 1894 angestellten Ve. über die Wirkung von gebranntem Kalk im Vergleich zu Mergel auf leichtem, hu. Diluvialsand ergaben auf der mit Ätzkalk gedüngten Fläche knöllchenfreie u. mang. haft entwickelte Leguminosen, während die unter gleichen Bedingungen nach M. gewachsenen Pflanzen durchaus normal waren. Man mufste, da Anzeichen für p. sitäre Erkrankung nicht vorhanden waren, den auffallenden Befund durch eine töt. oder doch schwächende Wirkung des Ätzkalks auf die im Boden vorhand. Knöllchenbakterien erklären. Vf. stellte 1895 weitere Verss. in Vegetationsgefäß. mit Sandboden, der in der Nähe des 94er Versuchsfeldes entnommen war, und m. Hochmoorboden von einem unkultivierten, in Heide liegenden Hochmoorfelde i. Hellweger Moor an. Alle Gefäfse erhielten starke Grunddüngung mit K_2O(KCl) P_2O_5 (Thomasmehl), ein Teil wurde mit CaO, ein anderer mit Mergel u. desgleich. ein Teil mit Impferde von einem Felde versehen, das im vorhergehenden Ja. Erbsen in kräftiger Entw. getragen hatte. Zu Sandboden wurden pro Gefäfs 15 Ätzkalk = 3000 kg pro Hektar gegeben; zu Moorboden 20 g entsprechend e. 4000 kg pro Hektar. Der bei höherer Temperatur getrocknete, also sterile Me. wurde in der obigen Kalkmengen entsprechenden Menge zugesetzt. Die Düngemitt. Kalk, Mergel und Impferde wurden, um eine etwa eintretende Schädigung d. Knöllchenbakterien durch Ätzkalk möglichst zu begünstigen, für die betreffend. Gefäfse gleichzeitig gemischt und in der Bodenoberflächenschicht bis zu 20 cm T. gleichmäfsig verteilt. Die Feuchtigkeit des mineralischen Bodens betrug etwa 1. der Moorboden wurde fast annähernd mit Feuchtigkeit gesättigt erhalten. Die V. suche auf Sandboden ergaben, dafs durch Ätzkalkgabe keineswegs eine Schädig. der Knöllchenbakterien hervorgerufen wurde, dafs im Gegenteil die Entwicklung d. Knöllchenbakterien mit derjenigen der ganzen Pflanze erheblich gefördert wu.

Nach Abernten der ersten Saat wurden die Gefäfse mit Sandboden von neuem mit Thomasmehl und Kainit gedüngt und die Kalkung in verstärktem Mafse mit 30 g Ätzkak = 6000 kg pro Hektar wiederholt. Der Wassergehalt wurde auf 10%, bezw. 9% der Trockensubstanz gestellt. Auch in diesem Falle trat keine Schädigung der Knöllchenbakterien ein. Auch die Verss. mit Moorboden ergaben, dafs der gebrannte Kalk als solcher die Entw. der Knöllchenbakterien nicht beeinträchtigt. (Mitt. Ver. Förd. d. Moorkultur **13**. 389—99; Bied. Centr.-Bl. Agrik. Ch. **25**. 297—302. Mai. [Referent Tacke.].) Haefcke.

G. C. Clayton, *Chlor als ein Desinfektionsmittel.* Chlor in gasförmiger oder gel. Form oder als Chlorkalk oder Natriumhypochlorit bietet als Desinfektionsmittel den Phenolen u. dem Sublimat gegenüber den Vorteil, dafs es das Eiweifs nicht koaguliert. Im koagulierten Eiweifs werden lebende schädliche Mikroorganismen u. deren Sporen eingeschlossen, die dadurch der zerstörenden Einw. des Desinfektionsmittels entzogen werden. Der Vf. berichtet über Verss. von Boyce mit Natriumhypochlorit an Kulturen von Bacillus coli, typhosus, cholerae u. anthracis u. über eigene Verss. mit demselben Mittel an den Sporen derselben Bacillen. Eine 1% disponibles Chlor enthaltende Natriumhypochloritlsg. tötet die Sporen von B. anthracis nach 24-stünd. Einw. nicht, sondern schwächt sie nur. Eine 30 Minuten lange Einw. einer Lsg. mit 2,5% disponiblem Chlor tötet die Sporen. Eine Lsg. mit 5% braucht für den gleichen Zweck nur eine Minute einzuwirken, während eine 5%ige Phenollsg. nicht sterilisiert. Eine 0,5%ige Sublimatlsg. tötet die Sporen in einer Minute. Die unbegrenzte Mischbarkeit des Hypochlorits mit W. u. die Entw. von gasförmigem Chlor aus der Lsg., durch welche auch die Keime an den Rändern der Wasserläufe getötet werden, ist für seine Verwendung zur Desinfektion der Abwässer von Krankenhäusern besonders vorteilhaft. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 321—22. 30/5. Liverpool Section. 16/5.) Bodl.

T. H. Pearmain und **C. G. Moor**, *Bakteriologische Prüfung von Wasser auf Typhusbacillen.* (Forts. von **96**. II. 117.) Isolierung der Typhusbacillen aus dem Wasser. 1000—3000 ccm des Nd. werden durch ein steriles Pasteur-Chamberland-, oder besser durch ein kleines Berkefeld-Filter filtriert und dadurch die Bakterien an der Aufsenfläche des Filters gesammelt. Dort werden dieselben abgekratzt und auf 20 ccm steriles W. übertragen. 1 ccm, entsprechend 50—150 ccm des ursprünglichen W., werden dann der Plattenkultur unterworfen und nach einer der gebräuchlichen Methoden der Bac. typhosus und Bac. coli communis rein gezüchtet. — Wachstumsverhinderung durch Phenol. B. typhosus und B. coli comm. gehören zu den wenigen Bacillen, welche bei Ggw. geringer Mengen von Phenol wachsen, während namentlich die Gelatine verflüssigenden gewöhnlichen Wasserbakterien in ihrem Wachstum gestört werden. Die Resistenz des Bac. typhosus gegen Phenol variiert mit verschiedenen Kulturen. Nach Dunbar liegt die Maximalgrenze zwischen 0,12 u. 0,14% Phenol für Wachstumsmöglichkeit des B. typhosus. Frische, aus Typhusdejektionen hergestellte Kulturen sind weniger resistent als öfter ungezüchtete Kulturen. — Im übrigen referieren Vff. über die bekannten Verff. und den gegenwärtigen Stand der Beurteilung von verdächtigen Wässern. (Analyst **21**. 141 bis 143. Juni. [1/4.*] London.) Hefelmann.

Valerian v. Klecki, *Ein neuer Buttersäuregärungserreger (Bacillus saccharobutyricus) und dessen Beziehungen zur Reifung und Lochung des Quargelkäses.* Aus sogen. Quargelkäse wurde mit Hilfe einer Calciumlaktat enthaltenden Pasteur'schen Nährlsg. (225 g Calciumlaktat, 0,75 g Ammoniumphosphat, 0,4 g Kaliumphosphat, 0,4 g $MgSO_4$, 0,2 g $(NH_4)_2SO_4$ in 8—10 l W.) und von sterilisierter Milch der oben erwähnte Säurebildner, Bac. saccharobutyric., isoliert, der auch in einer Lösung von 2% Pepton, 5% Milchzucker, 2,5% Calciumlaktat u. Mineralsalzen in obigem Ver-

hältnisse anaërob gezüchtet wurde. Der Bac., ein 0,7 μ breites und 5—7 μ langes, gerades oder leicht wellig gebogenes Stäbchen, wächst anaërob, pflanzt sich durch endständige Sporen fort u. erzeugt in Milchzucker-haltigen, festen u. flüssigen Nährmedien starke Gasentw. In Milch veranlafst er eine stürmische Gärung und bildet auf Kosten des Milchzuckers Ameisens., Butters. und daneben eine höhere Fettsäure (Valerians.), ferner geringe Mengen A., CO_2, H und vielleicht auch geringe Mengen Methan; bei der durch den Bac. eingeleiteten Gärung hat Vf. keine Milchsäure beobachtet. Der Gärungsprozefs trägt durchaus nicht den Charakter der Fäulnis, denn Ammoniak, Indol, Skatol, Phenol u. dgl. wurden nicht gebildet. Die Vergärung des Milchzuckers zu Butters. geschieht direkt, also ohne vorherigen Übergang desselben in Milchsäure. Obwohl der Bac. keine erhebliche Zers. des Caseïns veranlafste, so war doch seine Entw. an eine entsprechende N-haltige Nahrung gebunden. Ein Vergleich der stürmischen Gärung, die von ihm in der Milch erzeugt wird, mit der ruhigen Gärung unter sonst gleichen Umständen in Milchzucker-haltiger Bouillon oder in Milchzucker und Pepton enthaltender Mineralsalzlösung und namentlich in peptonfreier, aber Milchzucker haltiger Minerallsg., zeigt, dafs die Eiweifsstoffe der Milch diesem aus Käse herstammenden Bac. die geeignetste Form der N-Nahrung bieten, dafs Pepton bei weitem dieselben vollständig zu ersetzen nicht im stande ist, und dafs Ammoniumsalze nur gerade dazu reichen, sein Wachstum und seine Gärthätigkeit für eine Zeitlang zu unterhalten.

Man unterscheidet drei verschiedene Haupttypen der *Buttersäuregärung*: 1. Die Vergärung des Calciumlaktats zu Calciumbutyrat. — 2. Die Vergärung der Kohlehydrate zu Butters.; mit Rücksicht auf den Zweck seiner Unterss. betrachtet Vf. im vorliegenden Aufsatz namentlich nur die Vergärung des Milchzuckers. 3. Die Zers. der Eiweifsstoffe, bei welcher Butters. als Nebenprod. erscheint. Der Bac. saccharobutyr. gehört der zweiten Gruppe an. Er unterscheidet sich von dem Botkin'schen und Grimbert'schen Buttersäurebildnern (**92.** I. 484; **94.** I. 871) dadurch, dafs er keinen Butylalkohol produziert, von ersterem auch noch durch seine Unfähigkeit, Milchs. zu bilden, Gelatine nicht zu verflüssigen und in Milch Caseïn nicht zu lösen. Ähnlicher ist er dem Bac. amylozym. von Perdrix.

Weitere Verss. bezüglich der Anteilnahme des Bac. saccharobutyr. an der Käsereifung führen Vf. zu der Ansicht, dafs derselbe jedenfalls entschieden die Reifung u. den Geschmack des Quargelkäses beeinflufst, diesen Einflufs jedoch wahrscheinlich nur in Symbiose, bezw. bei Ggw. mit anderen Bakterien ausübt. An der normalen Reifung und Lochung des Quargelkäses, sowie namentlich an der in diesem Käse auftretenden Buttersäurebildung sind in erster Reihe solche Mikroben beteiligt, welche den Milchzucker direkt zu Milchs. zu vergären vermögen. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. **2.** [Abtlg. II.] 169—84. 249—58. 286—95. Lab. f. Molkereiwesen. k. k. Jagellon. Univ. Krakau.) Proskauer.

G. Leichmann, *Über die im Brennereiprozefs bei der Bereitung der Kunsthefe auftretende spontane Milchsäuregärung.* Die charakteristischen Stäbchen, die in der Praxis bei der Erzeugung des Hefegutes die sog. reine Milchsäuregärung hervorrufen, sind bisher noch nicht rein kultiviert u. in ihren morphologischen u. physiologischen Eigenschaften nicht näher beschrieben worden. Ihre auffälligste Eigentümlichkeit ist die, bei ungewöhnlich hohen Temperaturen gut und kräftig zu gedeihen. Vf. hat in seiner Abhandlung über die spontane Säuerung der Milch (**96.** I. 823) zwei Formen von Mikroorganismen beschrieben, welche als die vorwiegenden Erreger der bei höherer Wärme eintretenden Milchgerinnung angesehen werden müssen. Die eine dieser Formen ist ein Langstäbchen, welches in seiner mikroskopischen Erscheinung grofse Ähnlichkeit mit jenem im Hefegut auftretenden milchsäurebildenden Stäbchen erkennen liefs. Kulturverss., die Vf. mit diesem Stäbchen des Hefegutes auf künst-

lichen Nährböden ausführte, schienen die naheliegende Vermutung, dafs beide Formen identisch seien, zu bestätigen. Die in dem sauren Hefegut enthaltene, also durch die Wirkung der Stäbchen erzeugte Milchs. war ferner nicht, wie man bisher annahm, die optisch inaktive Gärungsmilchs., sondern die l. Äthylidenmilchs., welche auch durch den vom Vf. (l. c.) beschriebenen Bac. lactis acidi erzeugt wird. Trotzdem sind aber diese beiden einander so aufserordentlich ähnlichen Formen nicht identisch; der Bacillus des Hefegutes ist nicht wie der Milchbacillus im stande, den Milchzucker zu vergären, und gedeiht in steriler Milch nur sehr kümmerlich. In Bouillon mit Milchzuckerzusatz wächst das Hefegutstäbchen ebenso schlecht, wie in zuckerfreier Bouillon, ohne Änderung der Rk. der Fl., während es in der gleichen Bouillon bei Ggw. von Traubenzucker oder Maltose starke Trübung und Säuerung bewirkt. Vf. nennt das Stäbchen des sauren Hefegutes, zu Ehren DELBRÜCK's, *Bacillus Delbrücki*. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2.** [Abtlg. II.] 281—85. Milchwirtsch. Chem. Lab. landw. Inst. Königsberg i. Pr.) PROSKAUER.

Ed. von Freudenreich, *Bemerkungen zu Dr. H. Weigmann's Mitteilung über den jetzigen Stand der bakteriologischen Forschung auf dem Gebiete des Käsereifungsprozesses* (vgl. S. 112). Vf. teilt einige Erfahrungen aus seinen Unterss. mit, welche die Angaben WEIGMANN's vervollständigen oder unterstützen. Es handelt sich hier um die Frage des Nachwärmens bei der Hartkäsefabrikation und den Einflufs desselben auf die Pilzflora. Den von WEIGMANN in der auf 55° C. erwärmten Milch gefundenen Coccus hält Vf. für identisch mit dem von ihm erwähnten, in frischem Emmenthaler Käse entdeckten. Der aus schlecht sterilisierter Milch von WEIGMANN isolierte breite Bacillus ist wahrscheinlich derselbe, den Vf. Bac. I. genannt hatte (**96.** I. 451); derselbe ist in auf 80° erwärmten Käseemulsionen vorhanden und ein häufiger Bewohner des Käses. Der von WEIGMANN u. dem Vf. beobachtete anaërobe Bacillus, das Clostridium foet. lactis, scheint nichts anderes, als der Bacillus des malignen Ödems zu sein. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. **2.** [Abtlg. II.] 316 bis 318. Bern.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Anwendung der Röntgen'schen X-Strahlen auf die Unterscheidung von Bergkrystall, Diamant und Strafs.* Es wurden echte, geschliffene, gefafste Diamanten neben Imitationen u. verschiedenen Silikaten (Pierre de Strafs, Epidot, Turmalin, Labrador, Adular, Beryll) vermittels der RÖNTGEN'schen Strahlen photographiert. Die echten Diamanten erschienen wegen ihrer Durchlässigkeit für die Strahlen hell, die Fälschungen dunkel. Für die Praxis ist die Methode nicht ohne Wert, weil Härtebestimmungen nicht allemal ausgeführt werden können u. hier stets ein sichtlicher Beweis für die Echtheit geliefert werden kann. (Jahrb. f. Mineral. **1896.** I. 211. [Graz].) HAZARD.

J. W. Retgers, *Die Acetate der Schwermetalle als schwere Schmelzen.* Die bisher vorgeschlagenen schweren Schmelzen mit niedrigem Schmelzpunkte (Silberjodonitrat und Thalliumsilbernitrat) haben den Fehler, dafs sie Sulfide leicht angreifen, Vf. versuchte infolge dessen die Salpeters. durch eine andere S. zu ersetzen u. stellte ausgedehnte Versuche mit Essigs. an, deren Salze aufser niedrigem Schmelzpunkt ein günstiges Mischungsverhältnis mit W. besitzen. Das Resultat ist nicht günstig, indem bei den dargestellten Acetaten u. Doppelacetaten D. so niedrig ist, dafs kaum Zinkblende (D. 4) zum Schweben gebracht werden kann. Als brauchbar sind blofs zu empfehlen das Thalliumacetat (F. 110°, D. 3,9) zur Trennung von Mineralien leichter als 4 und das Thalliumnitratacetat (F. 65°, D. 4,5) zur Trennung von Sulfiden. (Jahrb. f. Mineral. **1896.** I. 212—21. Haag.) HAZARD.

V. Grünberg, *Apparat zur raschen Bestimmung der Dichte von Mineralien.* Der Bau des von Lenoir und Forster in Wien zum Preis von 11,5 Gulden hergestellten Apparates ist durch die Figur verständlich. In den 20 Gläschen befinden sich Mischungen von Quecksilberjodidlsg. mit W., so dafs folgende Dichtenskala erreicht ist: 3,17, 3,1, 3,0, 2,9, 2,8, 2,7, 2,6, 2,5, 2,4, 2,3, 2,2, 2,1, 2,0, 1,9, 1,8, 1,7, 1,6, 1,5, 1,4 und 1,2. Das die Gläschen bergende Brett wird in das gezeichnete Kästchen geschoben, in dessen Deckel 1 oder 2 Kautschukplatten das Heraustreten der Fll. beim Transport verhindern. Ein Splitter des zu untersuchenden Minerals wird in eins der Gläschen gebracht, sein Steigen oder Fallen festgestellt u. je nachdem in der einen oder anderen Richtung weitergeprüft. Ausgeschlossen sind natürlich in W. l. u. zu schwere Substanzen. Zur Prüfung von Edelsteinen ist der App. besonders geeignet. (Öster. Z. Berg-Hütt. **44**. 271—72.) Hazard.

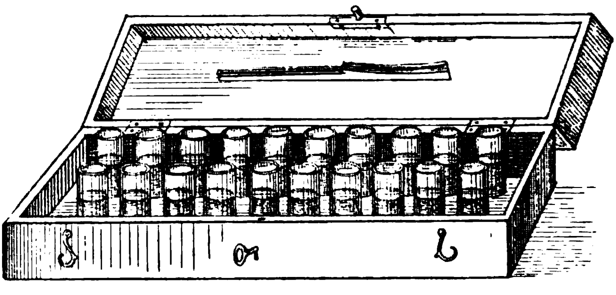


Fig. 26.

G. P. Tschernik, *Einiges bezüglich der Zusammensetzung und Natur eines Ceritminerales aus dem Batumschen Gebiet.* Das fast schwarze, braunrot schimmernde Gestein hatte bei Härte 5—6 D. 5,08. Die feingepulverte M. wurde mit h. konz. Schwefels. behandelt, hierdurch wurden die Metalle der Cerit- und Gadolinitgruppe als in W. l. Sulfate gewonnen. Die Trennung der Cerit- von der Gadolinitgruppe geschah durch Natron- oder Kalisulfat. Das Thor wurde als $ThCl_4$ bestimmt, welches man durch Erhitzen des Minerals mit Kohle im Chlorstrom erhält. Bei der rasch steigenden Verbreitung des Auer'schen Glühlichtes können derartige Mineralienkompositionen von grofser Bedeutung werden.

H_2O	SiO_2	CeO	La_2O_3	Di_2O_3	Y_2O_3	E_2O_3	Z_2O_3	TiO_2
3,43	6,57	34,20	6,73	2,27	6,97	0,67	11,67	14,73

Th_2O_3	U_2O_3	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3	CuO	SO_3
0,73	0,03	3,30	2,33	3,70	0,67	0,97.

(Pharm. Z. f. Rufsland **35**. 263. 7/6.) Hazard.

A. Liversidge, *Ursprung des moosförmigen Goldes.* (Journal of the Royal Society of New-South-Wales **27**. 287—89. 299—303. 303—43. 343—46. 1893; Jahrb. f. Mineral. **1896**. I. 390—91. — C. **95**. II. 1176.) Hazard.

H. W. Foote, *Pollucit, Manganocolumbit und Mikrolith von Rumford, Maine.* Die Mineralien finden sich selten in einem groben Pegmatit, der aufserdem noch rosenrote, grüne und weifse Turmaline, rosenrote Lepidolithe, blätterige Spodumenmassen, Amblygonit, Beryll und Kassiterit enthält. 1. Der *Pollucit* ist farblos, tritt in schlecht krystallisierten, bis 10 cm langen, durch Sprünge weifs erscheinenden Massen auf und ist von dem zwar gewöhnlich grauen, bisweilen aber auch weifsen

Quarz manchmal nur durch genaue Unters. zu unterscheiden, so dafs er in den Turmalinlagerstätten vielleicht häufiger ist, als man glaubt. Bei dem zur Analyse verwendeten Mineral schwankte D. zwischen 3,029 und 2,938, als Mittel aus zwei Analysen ergeben sich:

SiO_2	Al_2O_3	Cs_2O	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O	Summe
43,64	16,84	36,14	0,37	2,09	0,08	1,58	100,74

Hierdurch wird die von WELLS angegebene Formel $H_2Cs_4Al_4(SiO_3)_9$ bestätigt. — 2. Der *Manganocolumbit* fand sich sehr spärlich in höchstens 10 mm langen, dunkel rotbraunen, rutilähnlichen Krystallen. D. 6,44. Die rhombischen Krystalle geben keine guten Reflexe, sind gewöhnlich nach der c-Axe prismatisch, bisweilen auffallend breit, manchmal aber auch nach allen drei Richtungen gleichmäfsig entwickelt. Sie spalten parallel (010), 0,8359 : 1 : 0,8817. — 3. Der *Mikrolith* findet sich sehr selten in Form von kleinen, 2 mm im Durchmesser erreichenden, honiggelben, stark glänzenden Krystallen. An dem vorherrschenden Oktaeder treten Dodekaeder und bisweilen Ikositetraeder auf, so dafs der Habitus dem des Pyrochlors vollständig gleicht. D. 5,17. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **1**. 457—60. 13/6. Sheffield Scientific School. New-Haven.) HAZARD.

A. de Schulten, *Künstliche Darstellung von Malachit auf einem neuen Wege.* In dem unteren Tubus einer Flasche wird mittels Kautschuks ein einseitig geschlossenes, etwas nach unten gebogenes Rohr befestigt, die Flasche mit einer Lsg. von Kupfercarbonat in mit CO_2 gesättigtem W. gefüllt und das Rohr an einem Punkte durch eine sehr kleine Gasflamme 6 Tage lang erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich in der fast kalt gebliebenen Flasche eine kleine Menge amorphes Kupfercarbonat abgesetzt. Der gröfste Teil des gefällten Carbonats befindet sich als Malachit in mefsbaren Krystallen in dem Rohr. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1352—54. [8/6*.].) HESSE.

Ph. Heberdey, *Gehlenit- und Wollastonitkrystalle in Schlacken von Přibram.* Bei der Verhüttung von „Dürrerzen" (mit Bleiglanz, Bournonit etc. gemengte, sehr silberarme Fahlerze) fielen Schlacken, auf denen sich mefsbare Gehlenit- und Wollastonitkrystalle in grofser Menge zeigten. Die *Gehlenitkrystalle* sind tafelförmig entwickelt, weisen {001} u. {110} sowie das Deuteroprisma (sehr klein) auf u. spalten parallel {110}. Ihrem optischen Verhalten nach sind sie einaxig negativ und unterscheiden sich von dem Melilith, mit dem sie nach den Rkk. verwechselt werden könnten, durch die auffallend gut entwickelte Streifung nach (110). Da sich die einzelnen Krystalle leicht loslösen lassen, vermutet Vf., dafs sie sich bereits in dem flüssigen Magma vollkommen ausgebildet haben. — Von anderen, säulenförmig entwickelten Krystallen war nur ein ziemlich durchsichtiges, schwach gelbliches Exemplar mefsbar, und zwar deuten die Beobachtungen an {001}, {101}, {100} und das optische Verhalten auf das monokline System und zwar auf den *Wollastonit*. Der Krystall ist nach der b-Axe gestreckt, die Auslöschung parallel (001):(101). — In der Grundmasse der Schlacke fanden sich zahlreiche, durchsichtige, farblose, vielfach verbogene oder zu zweien H-förmig vereinte Krystallnadeln, deren Unters. auf zwei verschiedene Krystallformen schliefsen liefs und zwar dürften die einen sicher aus Wollastonit bestehen, während die anderen, positiv doppelbrechenden das hexagonale Kalksilikat darzustellen scheinen, welches auch anderwärts in Schlacken nachgewiesen worden ist. Zur Richtigstellung dieser Diagnose wurde das graubraune, in Salzs. gröfstenteils l. Pulver analysiert und gefunden:

C	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	FeO	Fe	Zn	Mn	Pb	S
0,22	34,95	22,86	4,92	1,97	15,23	4,93	3,74	4,01	1,51	7,27

Hieraus ergiebt sich eine Zus. zur Hälfte aus Sulfiden u. zur Hälfte aus reinem Kalksilikat (Wollastonit u. solcher der hexagonalen Form). Nach den Abweichungen in den Winkeln könnte dem $CaSiO_3$ isomorph $FeSiO_3$ (73,52 $CaSiO_3$ + 26,48 $FeSiO_3$) beigemischt sein, doch können ebenso gut auch beide Silikate getrennt vorhanden sein. (Z. Krystall. **26**. 19—27. Wien. Mineral. Museum.) Hazard.

C. Thaddéeff, *Die Olivingruppe.* Wie Retgers für die Vitriole nachwies, daſs bei ihnen und ihren isomorphen Mischungen D. streng von der Zus. abhängig ist, so suchte Vf., dies auf die Olivingruppe auszudehnen. Er benutzte Forsterite vom Mte. Somma (Arzruni, **96**. I. 505), Olivin aus einer Bombe vom Dreiser Weiher in der Eifel und einen sehr eisenreichen Olivin von Skunuvaselv (Skurruvaselv?) in Norwegen zu seinen Unterss. — Forsterit Nr. 1 vom Mte. Somma ergab D. 3,213 bis 3,233, also im Mittel 3,223 und die Zus. I.; Forsterit Nr. 2 vom Mte. Somma D. 3,2469—3,2440, im Mittel 3,245, Zus. 2; Olivin vom Dreiser Weiher D. 3,3360 bis 3,3349, im Mittel 3,335, Zus. 3; Olivin von Skurruvaselv D. 3,5029—3,5007, im Mittel 3,502, Zus. 4. Nach diesen Resultaten äuſsert sich der Gehalt an FeO(NiO,MnO) deutlich in spez. Gew. Verfasser versuchte nun, aus seinen beiden zuverlässigsten Beobachtungen (2 und 3) die D. der äuſseren Glieder der Olivingruppe zu berechnen (Mg_2SiO_4 und Fe_2SiO_4) und kam bei Benutzung der von Retgers (Z. Physik. Chem. **3**. 437—561) angegebenen Formel:

$$s = \frac{100 s_1 s_2}{(s_1 - s_2) ag + 100 s_2}$$

(worin s = D. der isomorphen Mischung der Substanzen mit D. = s_1, bezw. s_2, ag = dem Gehalt in Prozenten an Substanz von D. = s_2) auf die beiden Gleichungen:

$$\text{I. } 3{,}245 = \frac{100 s_1 s_2}{(s_1 - s_2)\, 4{,}42 + 100 s_2} \quad (\text{da } 3{,}12\%\ FeO = 4{,}42\%\ Fe_2SiO_4).$$

$$\text{II. } 3{,}335 = \frac{100 s_1 s_2}{(s_1 - s_2)\, 12{,}58 + 100 s_2}$$

(da 8,37% FeO + 0,37 NiO + 0,14% MnO = 8,88%, woraus Fe_2SiO_4 = 12,58).

Hierin ist s_1 = D. für Mg_2SiO_4 und s_2 = D. für Fe_2SiO_4 und als Resultat ergiebt sich für Mg_2SiO_4 D. 3,198 u. Fe_2SiO_4 D. 4,745. Das erstere Ergebnis stimmt mit den Angaben anderer Forscher gut überein, an Stelle der zweiten Zahl liegen bis jetzt nur wesentlich niedrigere Beobachtungen vor, doch hält Vf. seine Zahl für richtig, weil er mit Hilfe derselben die von ihm gemachten Beobachtungen in sehr übereinstimmender Weise berechnen konnte, und weil die durch den Wassergehalt angedeutete Serpentinisierung die früheren Angaben wesentlich umzuändern zwingt. Auf das Eisenoxydul und nicht etwa auf die Magnesia gründet Vf. seine Berechnungen, weil die Bestimmung der letzteren nicht als einwandsfrei gelten kann. Er giebt eine längere Tabelle sehr verschiedener Olivine, aus der im allgemeinen die Abhängigkeit des Gewichtes von der Zus. genügend hervorgeht. Wegen der ausführlichen Erörterungen, auf Grund deren Vf. auf eine Dimorphie des Magnesium- und des Eisenoxydulsilikates in den Mineralien der Olivingruppe schlieſst, sei auf das Original verwiesen. — Bei der Ausarbeitung einer Methode zur Wasserbestimmung prüfte Vf., ob beim Glühen der Olivine eine vollständige Oxydation des Eisenoxyduls eintritt und fand, daſs dies nicht der Fall ist. Im Olivin aus der Eifel mit 8,37% FeO blieben ca. 3,42% Fe unoxydiert, im Olivin aus Norwegen mit 20,29% FeO ging die Oxydation sprungweise vorwärts u. erreichte schlieſslich fast dieselbe Grenze, nämlich 3,77% FeO. Weitere Unterss. in dieser Richtung dürften wesentlich zum Verständnis der chemischen Konstitution der Olivingruppe beitragen.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	H_2O	Summe
1.	42,65	—	1,35	—	—	56,57	0,29	—	100,86
2.	42,39	0,23	3,12	—	—	55,09	—	—	100,83
3.	40,99	0,40	8,37	0,14	0,37	50,00	—	—	100,27
4.	38,59	0,86	20,29	0,32	—	39,78	—	0,40	100,24.

(Z. Krystall. **26**. 28—78. Aachen.) Hazard.

G. Nordenskjöld, *Über Krystalle von Kentrolith und Melanotekit.* 1. Kentrolith kommt bei Jacobsberg in kleinen, schwarzen, auf krystallisiertem Inesit aufgewachsenen Krystallen vor. Die Analyse der zur Anfertigung orientierter Schnitte zu kleinen Krystalle ergab:

SiO_2	PbO	Mn_2O_3	Fe_2O_3
16	50	19	1

Es wurden beobachtet: (110), (111), (221) und als neu (001), (102), (114), (115), (3.15.10). Die Krystalle weisen im Gegensatz zu den bisher beobachteten prismatischen vielmehr einen pyramidalen Habitus auf, indem die Prismenflächen nur als schmale Abstumpfungen auftreten. Auf Grund der nicht ganz sicheren Messungen wurde berechnet: 0,631 44 : 1 : 0,879 29. — 2. Der Melanotekit ($2PbO.Fe_2O_3.2SiO_2$) wurde in Pajsberg zum ersten Male krystallisiert angetroffen. Es wurde berechnet: 0,6216 : 1 : 0,9041, woraus sich die Isomorphie mit Kentrolith ergiebt. Zur Beobachtung kamen: (100), (110), (011), (111), (221)? Starker Pleochroismus. (Geologiska Föreningensi; Stockholm Förhandlingar **16**. 151. 1894; Z. Krystall. **26**. 81—83. Ref. Bäckström.) Hazard.

A. E. Nordenskjöld, *Über den Fluorgehalt des Apophyllits.* Ch. Friedel (**94**. II. 928) erklärte das Mineral für fluorfrei. Vf. wiederholte die bereits von Berzelius 1882 erprobte Ätzung von Glasplatten durch die aus Apophyllit von verschiedenen Vorkommnissen mit Schwefelsäure ausgetriebene Flufss. Ferner weist er auf die Bedeutung des durch Friedel im aus Apophyllit ausgetriebenen W. beobachteten Ammoniaks für die Mineralgenesis hin, macht aber zugleich darauf aufmerksam, dafs bereits 1805 durch V. Rose dieser Ammoniakgehalt konstatiert wurde. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **16**. 579. 1894; Z. Krystall. **26**. 92—93. Ref. Bäckström.) Hazard.

H. Sjögren, *Beiträge zur Mineralogie Schwedens.* 1. *Safflorit* von Nordmarken. Das Mineral findet sich zusammen mit Mineralien der Humitgruppe, Tremolit, Magnesit und braungelber Zinkblende in einem dolomitischen Kalkstein der Kogrube. Es bildet gewöhnlich unkrystallisierte MM., selten 3—10 mm grofse Krystalle. Die Formel auf Grund der Analyse 1. ist $FeAs_2.CoAs_2$, D. 7,41, Härte 5,5. Die Krystalle besitzen prismatischen Habitus mit pyramidaler Endigung. Nimmt man die Pyramide als Grundpyramide, so ergiebt sich 0,5685 : 1 : 1,1180. Zur Beobachtung kamen (100), (110), (011), (101) und (111). — 2. *Pyraurit* von der Moosgrube, Nordmarken, bildet gelbe bis braungelbe, rundliche, bisweilen auch hexagonal begrenzte Täfelchen, welche schwach durchscheinend sind und auf der Tafelfläche Perlmutter- bis Fettglanz besitzen. Als Begleiter in der Dolomitformation tritt der Pyrochroit auf. Härte 2—3, D. 2,07. An sich schwach magnetisch, wird das Mineral im geglühten Zustande stark magnetisch und ist vor dem Lötrohr unschmelzbar. An den Täfelchen tritt aufser dem Grundprisma und der Basis auch eine Pyramide und ein dihexagonales Prisma $\{21\bar{3}0\}$ auf. Es wurde berechnet a : c = 1 : 3,6072. Die Doppelbrechung ist negativ und schwach, die Analyse 2. stimmt mit der alten Formel $Fe_2O_3.6(Mn,Mg)O.15H_2O$ überein. — 3. *Urbanit*, ein neues Glied der Pyroxengruppe. Das Mineral tritt bei Långban schön krystallisiert in Drusenräumen eines feinkörnigen Eisenglanzes

und bei Glakärn im Kirchspiel Linde in Form idiomorpher Körner eingesprengt in gelbweißem Feldspat und Rhodonit auf. Es ähnelt dem Schefferit. Zus. in Långban, bei D. 3,52, 3a. in Glakärn, bei D. 3,53, 3b. Beide Analysen führen auf die Formel $2(Ca,Mn,Mg,Na_2)O.Fe_2O_3.5SiO_2$, wonach eine Mischung von Ägirinsilikat u. Diopsidsilikat vorliegt. Die monoklinen Krystalle von Långban haben 1,1009 : 1 : 0,6058, ac = 72° 7′. Zur Beobachtung kamen (100), (010), (110), $(10\bar{1})$, (053), $(11\bar{1})$, (111), $(22\bar{1})$, (221) und unsicher $(32\bar{2})$ oder $(43\bar{3})$ und $(61\bar{4})$. Der Habitus der Krystalle ist durch die Pyramiden (111) und $(11\bar{1})$ bestimmt. Das Mineral ist stark pleochroitisch. Vf. weist am Schlusse auf die Priorität seiner Bezeichnung Urbanit gegenüber der von IGELSTRÖM (**94**. II. 1060) auf Grund einer mangelhaften Analyse gewählten, Lindesit, hin. — 4. *Karginit* von Långban. Die von LUNDSTRÖM früher ausgeführte Analyse wurde nicht mit reinem Materiale durchgeführt, welches sich hier mit Hedyphan zusammen fand u. nur ab u. zu an Spalten in Berzeliit umgewandelt war. Zus. bei D. 4,29. Nr. 4. Je nachdem man das W. an die S. oder an die Basen gebunden betrachtet, erhält man die Formel $R_{10}As_6O_{25}$, bezw. $R_3As_2O_8$. Spaltbarkeit nach (110) und (010). Im Dünnschliff ist das Mineral hellgelb durchsichtig, ferner ist es nach den Auslöschungsverhältnissen wahrscheinlich rhombisch (0,861 65 : 1 : x) nicht monoklin. — 5. *Natronberzeliit* von Långban. Neben der gewöhnlichen findet sich hier eine orangegelbe bis feuerrote, vollständig isotrope, u. Mikr. mit honiggelber Farbe durchsichtige Varietät, welche neben dem Ikositetraeder {211} noch {110} aufweist. Härte 4—4,5, D. 4,21, Zus. 5. (Spur Sb_2O_3). Formel je nach der Auffassung des Wassergehaltes $10RO.3As_2O_5$ oder $3RO.As_2O_5$. Die Übereinstimmung mit dem Karzinit in bezug auf die Zus. ist groß; so daß man Isomorphismus erwarten könnte, vielleicht ist der Pb-Gehalt die Ursache der regulären Ausbildung. — 6. *Långbanit* von der Sjögrube. Das bisher sicher nur aus Långban bekannte Mineral findet sich hier mit Rhodonit, Manganophyll, Braunit u. feinkörnigem Kalkspat vergesellschaftet und weist nur selten hexagonale Umrisse, nie Krystallgestalt auf. Zus. bei D. 4,60 des vollkommen reinen Materiales Nr. 6. — 7. *Prolectit*, ein neues Mineral der Humitgruppe, findet sich in der Kogrube in Nordmarken, jedoch so selten, daß bis jetzt nur zwei Krystallfragmente vorliegen. Die krystallographische Unters. erfüllte die Voraussage von PENFIELD u. HOWE (**94**. II. 63) (daher der Name), es ist 1,0803 : 1 : 1,8862 und ac = 90° 0′. Beobachtet wurden (001), (010), (103), $(\bar{4}09)$, (503), (012), (014), (110), $(\bar{1}11)$, $(\bar{5}23)$, $(\bar{5}27)$, $(\bar{1}21)$, (121), (322), (327) und $(\bar{2}29)$.

	Pb	Fe	Co	Ni	As	S
1.	0,33	15,28	12,99	0,20	71,13	0,68.

	SiO_2	TiO_2	As_2O_5	P_2O_5	V_2O_5	Sb_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	PbO	FeO	MnO_2
2.	—	—	—	—	—	—	—	22,0	—	—	—
3a.	51,61	—	—	—	—	—	0,74	27,24	—	0,54	—
3b.	49,21	0,06	—	—	—	—	1,27	25,35	—	0,50	—
4.	—	—	49,78	0,19	Spur?	—	—	—	9,21	0,54	—
5.	—	—	52,90	—	0,24	—	—	—	—	0,38	—
6.	12,82	—	—	—	—	12,51	—	13,98	—	—	24,36.

	MnO	CaO	BaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Unl.	Cl	F	O
2.	4,5	—	—	34,8	—	—	36,1	0,5	—	—	—
3a.	1,73	4,90	—	2,75	0,36	10,59	0,90	—	—	—	—
3b.	6,71	5,68	—	1,39	0,40	8,95	1,05	—	—	0,20	{entspr. 0,08
4.	18,66	12,12	1,03	3,09	0,37	5,16	0,53	—	Sp.	—	—
5.	21,41	18,34	—	0,72	0,09	5,05	0,40	—	Sp.	—	—
6.	32,22	2,40	—	1,11	—	—	0,52	—	—	—	(3,09).

(Bull. Geol. Inst. Upsala **2**. 39. 1894; Z. Krystall. **26**. 94—104. Ref. Bäckström.)

Hazard.

P. **Jeremejeff**, *Über einen neuen Diamant aus den Goldwäschen von Katschkar im südlichen Ural.* Der Stein ist der erste derartige Fund im südlichen Ural, dessen Goldseifen alle den Diamant in Brasilien begleitenden Mineralspezies beherbergen. Der Krystall ist eine Kombination mehrerer Hexakistetraëder mit krummen Flächen, mifst 3—5 mm, wiegt $^3/_8$ Karat, ist ganz durchsichtig, von vollkommenem Glanz u. gelber Farbe. (Verh. Russ. mineral. Ges. **30**. 472—74. 1893; Bibliothèque géologique de la Russie **9**. 66. 1893. [Referat]; Jahrb. f. Mineral. **1896**. I. 388. Ref. Bauer.)

Hazard.

E. **Fedorow**, *Das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Goldamalgam entstehende Goldpulver.* Das Pulver besteht aus kleinen, prismatisch gestalteten Kryställchen des vollflächig regulären Systems, die in der Richtung senkrecht zu den Oktaëderflächen (den trigonalen Axen) verlängert sind. (Verh. Russ. mineral. Ges. **30**. 455—58. 1893; Bibliothèque géologique de la Russie **9**. 73. 1893. [Referat]; Jahrb. f. Mineral. **1896**. I. 388. Ref. Bauer.) Hazard.

P. **Jeremejeff**, *Über die Konkretionen von in Limonit pseudomorphosierten Pyrit- und Markasitkrystallen von den Ufern des Oil.* Die Konkretionen finden sich in Cenomanablagerungen. Von Pyrit gebildete Exemplare weisen neben dem Würfel das Oktaëder u. ein schwach entwickeltes Pyritoëder auf. An anderen Stücken sind die Ecken des Oktaëders nur wenig abgestumpft. Die Pseudomorphosen nach Markasit gehören zur Varietät des Speerkieses, im Innern einer derselben, mitten in der gleichförmigen M. des kieseligen Limonits, wurden einige dünne, kleine Plättchen tellurischen Eisens beobachtet. (Verh. Russ. mineral. Ges. **30**. 444—45. 1893; Bibliothèque géologique de la Russie **9**. 68. 1893. [Referat]; Jahrb. f. Mineral. **1896**. I. 391—92. Ref. Bauer.) Hazard.

G. **Smith**, *Willyamit und Bournonit von der Australian Broken Hill Consols Mine.* Das neue Mineral, Willyamit, wurde mit Diskrasit in einem aus Calcit u. Eisenspat bestehenden Gange gefunden. Es ist eine dem Ullmannit entsprechende Verb., in der ein Teil des Ni durch Co ersetzt ist. Das Mittel aus zwei Analysen (1.) führt auf die Formel: CoSbS + NiSbS. Krystallsystem regulär, spröde, vollkommene, hexaedrische Spaltbarkeit, Härte 5,5, D. 6,87, Metallglanz, zwischen zinnweifs u. stahlgrau, grauschwarzer Strich. Vor dem Lötrohr auf Kohle leicht schmelzbar, giebt das Mineral im Kolben ein rotes Sublimat und dekrepitiert im offenen Glasrohr. — 2. Der Bournonit weist nie Krystallform auf und ist wegen seines Ag-Gehaltes von Bedeutung. Zus. 2.:

	Sb	Co	Ni	Ag	S	Fe	Cu	Pb	Unl.	Feuchtigkeit (Diff.)
1.	56,78	13,88	13,41	—	15,78	Spuren			—	—
2.	25,0	—	—	5,7	22,5	3,0	8,9	29,0	3	2,9.

(Journal of the R. Society of New-South-Wales **27**. 368—75.; Jahrb. f. Mineral. **1896**. I. 397—98. Ref. K. Busz.) Hazard.

A. **Liversidge**, *Boleit und Nantokit von Broken Hill, Neu-Süd-Wales.* Der indigoblaue Boleit hat sich in der Form eines Würfels von 4—7 mm Kantenlänge nur ein einziges Mal gefunden. Er war in Brauneisenerz und Quarz eingewachsen. Härte 3,5, D. 5,02. Spaltbarkeit nach dem Würfel vollkommen, nach dem Oktaeder unvollkommen. Zus. 1. — Der Nantokit wurde mit Cerussit, gediegen Kupfer und Rotkupfererz zusammen gefunden. Die Farbe ist blafs erbsengrün, die frische, fast farblose Bruchfläche wird bald dunkler, nach einigen Tagen undurchsichtig und wie bestaubt. D. 4,7, Härte 2,5. Zus. 2.

	Ag	Pb	Cu	Cl	(O berechnet)	H_2O
1.	8,25	47,20	19,20	13,50	6,10	6,39
2.	—	—	64,28	35,92	—	—

(Journal of the R. Society of N.-S.-Wales **28**. 94—98. 1894; Jahrb. f. Mineral. **1896**. I. 398—99. Ref. K. Busz.) Hazard.

K. Schmutz, *Versuche über künstliche Darstellung von Gesteinen unter Zugabe von Schmelzmitteln.* Doelter berichtet über die Verss., welche die Fortsetzung der von ihm selbst früher angestellten bilden. Früher (Z. Dtsch. geol. Ges. **35**. 389) hatte sich ergeben, daſs Nephelin- u. Leucitgesteine nach dem Umschmelzen zumeist zu Feldspatgesteinen erstarren. Vf. setzte Agenzien bei seinen Verss. zu, deren Vorkommen bei ähnlichen Prozessen wahrscheinlich ist. Es ergab sich bisher folgendes: Eklogit mit Fluorcalcium u. Fluornatrium erstarrte zu Meionit, Plagioklas u. Glasbasis. Leucitit vom Capo di Bove mit Chlorcalcium lieferte glasige Grundmasse mit Orthoklas, bei Zugabe von Fluornatrium u. Kieselfluorkalium entstanden Skapolith, Glimmer, Magnetit; mit Chlornatrium bildete dasselbe Gestein auſser Glasm. Augit, Skapolith, Magnetit. In Granit kamen mit Chlormagnesium, Chlorcalcium u. Fluornatrium Plagioklas, Olivin und Augit zum Auskrystallisieren. Ein Plagioklasgranit zeigte mit Fluornatrium, Fluorcalcium und Fluoraluminium in grüner Glasmasse Oligoklas, ein zweiter (Orthoklas u. Plagioklas) wies Albit u. ein Mineral der Skapolithreihe auf. Aus Nephelinbasalt, mit Fluorcalcium, Fluornatrium und etwas Bora. geschmolzen, entstanden Magnetit, Anorthit und Augit. Ein Granit erstarrte mit Chlornatrium u. wolframsaurem Kali geschmolzen zu einer vorherrschend krystallinen Masse aus Plagioklas, Augit u. Tridymit. Ein pyrithaltiger Chloritschiefer gab mit Chlornatrium u. Chloraluminium graue, glasige Grundmasse mit Oligoklas, Glimmerblättchen, Hauyn u. Pyrit. (Jahrb. f. Mineral. **1896**. I. 211—12. Graz.) Hazard.

G. Piolti, *Diabase, Serpentine und Gabbros aus dem oberen Val Susa am Mte. Gimont.* Die Gesteine bilden Lagergänge oder Stöcke, zum Teil noch mit einem vollständigen Mantel von Variolit. Am häufigsten finden sich Olivindiabase mit serpentinisiertem Olivin und uralitisiertem Augit. Primäre Hornblende tritt accessorisch auf. Teilweise herrscht Mandelsteinstruktur, infolge deren Mandeln von Zeolithen, Calcit, Serpentin u. Hornblende auftreten, oder nach deren Verwitterung ein schlackiges Aussehen Platz greift. Mit den Diabasen stehen Agglomerate u. Breccien in Verb., die teilweise aus einem Diabasglase vom Habitus des Sordawalits bestehen. Die Serpentine sind Bronzitserpentine oder reine Olivingesteine mit viel Magnetit u. Chromit. Gabbros finden sich nur untergeordnet u. führen etwas Hornblende. Olivingabbro tritt in losen Blöcken auf. Das Hauptgestein der Gegend ist ein Graphitkalkschiefer oder Kalkglimmerschiefer. Dem Alter nach bilden die Gesteine folgende Reihe: Serpentin, Gabbro, Diabas, Agglomerate. (Atti R. Accad. Torino **45**. 153—70. 1894—95. [2.]; Jahrb. f. Mineral. **1896**. I. 420. Ref. Deecke.) Hazard.

J. F. Kemp, *Gabbros von der Westküste des Champlainsees.* Die Adirondackberge am Westufer des Champlainsees bauen sich auf aus 1. Gneiſsen (Quarz mit mikroperthitischem Orthoklas, zu denen oft Biotit, Hornblende, Augit u. viel Plagioklas hinzutreten); 2. einer Schichtenfolge von krystallinen, mit schwarzen Hornblende- oder Pyroxenschiefern oder -gneiſsen eng verbundenen Kalken; 3. einer Reihe von Intrusivgesteinen der Gabbrofamilie. Alle diese Gesteine haben groſse Veränderungen erlitten und einen gneiſsartigen Habitus angenommen, so daſs die intrusiven Massen vielfach schwer als solche zu erkennen sind. Letztere treten auf als: a. Anorthosite. Dieselben sind grobkrystallin, reich an oft in Saussurit übergegangenem Labradorit. Ihr vielfach mit brauner Hornblende primär verwachsener Augit zeigt häufig Diallagstruktur. Daneben finden sich Hypersthen, dunkelroter Granat und spärlich

titanhaltiger Magnetit. — b. Basischere Glieder der Gabbrogruppe, welche kleinere Intrusionen bilden, als die Anorthosite. Sie sind dunkel, grobkörnig ophitisch struiert und bestehen aus Labradorit mit blafsgrünen Pyroxeninterpositionen (?), hellgrünem, monoklinem Pyroxen, Granat, Hypersthen, titanhaltigem Magnetit und bisweilen unregelmäfsigen Olivinkörnern. Die Gemengteile bilden oft konzentrische Zonen umeinander, eine Erscheinung, die Vf. als sekundär betrachtet, und die auch anderwärts von Gliedern der Gabbrofamilie bekannt ist. So finden sich um Olivin Zonen von Hypersthen, Quarz, Granat und Feldspat oder von Hypersthen, brauner Hornblende, Granat u. Feldspat. — In jedenfalls durch Druck entstandenen, dünnschieferigen, gneifsartigen Massen wird der Pyroxen fast ganz durch braune Hornblende ersetzt. — Die in den basischen Gabbros enthaltenen grofsen Massen von titanhaltigem Magnetit (62% Fe_2O_3 u. über 16% TiO_2) werden als extrem basische Ausbildungsformen der Gabbros gedeutet. — Die Kalksteine des Gebietes werden im Kontakt mit den Gabbros grob krystallin u. enthalten alsdann sich oft zu Bändern anordnende Knoten, welche aus Quarz, Plagioklas, Diopsid, Hornblende, Skapolith, Biotit, Phlogopit, Magnetkies, Turmalin, Titanit etc. bestehen. (Bull. Geol. Soc. of America 5. 213—24. 1894; Jahrb. f. Mineral. 1896. 1. 421—23. Referent Klemm.)

Hazard.

Santiago Bonilla Mirat, *Analyse eines der am 10. Februar 1896 in Madrid gefallenen Meteorsteine.* D^{15}. 3,6189, W. 0,2841%, Kieselс. 58,86%, Magnesia 15,95%, metallisches Eisen 7,75%, Ferrosulfid 7,23%, Eisenoxyd 5,11%, Thonerde 5,11%, Nickel 1,30%, Kalk 0,51%, Mangandioxyd 0,08%, Phosphor, Chrom, Kupfer, Natrium, Kalium, Lithium u. stickstoffhaltige, organische Substanzen zusammen 0,85%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1352. [8/6*.].)

Hesse.

N. V. Ussing, *Mineralogisch-petrographische Untersuchungen von grönländischen Nephelinsyeniten und verwandten Gesteinen.* Kalkführende Feldspate fehlen in den untersuchten Gesteinen, dagegen treten Mikroklin, Orthoklas und Albit sowohl jeder für sich, als auch namentlich als gemischte Kalinatronfeldspate auf. Dieselben werden in vier Gruppen zusammengefafst: Mikroperthit, Kryptoperthit, Natronorthoklas und Natronmikroklin. Zwischen diesen giebt es Übergänge, ja man findet Krystalle, welche an dem einen Ende als Natronmikroklin, in der Mitte als homogener Natronorthoklas u. am anderen Ende als Kryptoperthit ausgebildet sind. Analysiert wurden 1. Mikroklin von Kunerngit, D. 2,567; 2a. Mikroklin-Mikroperthit von Serrarsuit, D. 2,580; 2b. derselbe, korrigiert für 1,56% Ägirininterpositionen und so einer Mischung von 71,61% Kalifeldspat u. 28,39% Natronfeldspat entsprechend; 3. Kryptoperthit von Narsasik (51,91% Kali- u. 48,09% Natronfeldspat). — Nephelin findet sich sowohl mit Nephelin- wie mit Elaeolithhabitus u. zeigt Übergänge in Cancrinit, Sodalith, Analcim, Hydronephelit, Natrolith u. Kaliglimmer (Gieseckit). — Sodalith ist sowohl Haupt- wie accessorischer Gemengteil, und sowohl primär wie sekundär (aus Nephelin entstanden). Teilweise ist er noch frisch, teilweise aber auch Umwandlungen in Analcim oder in wesentlich aus Natrolith bestehendem Spreustein unterlegen. — Der Eudyalit findet sich auf Pegmatitgängen u. wandelt sich in Katapleïtaggregate um, oder es entstehen aus ihm Pseudomorphosen, welche neben Eisenoxyden, Zeolithen, Akmit u. Feldspat 23,40% Zirkon enthalten. — Aus den Pyroxen- u. Amphibolgruppen treten auf: Ägirin, grüner Augit (Ägirinaugit), grauvioletter Augit, Arfvedsonit, braune u. graugrüne Hornblenden, sowie Ainigmatit. Der Arfvedsonit ist teils in Akmit übergegangen, teils noch rein, teils mit Eisenglanz u. Eisenoxydhydrat angetroffen worden. Frisch hatte er bei D. 3,44 die Zus. 4, umgewandelt bei D. 3,571 die Zus. 5. Demnach beruht die Umwandlung hauptsächlich in der Oxydation des Eisens. — Aus den Pegmatitgängen bei Narsasik nahe Igaliko wird eine mit dem Riebeckit ganz übereinstimmende Varietät beschrieben, die mit offenbar

sekundär daraus entstandenem Krokydolith innig verwachsen ist. — BREITHAUPT erklärte die Ainigmatitkrystalle bekanntlich für Pseudomorphosen nach „Kölbingit“, Vf. überzeugte sich, daſs der BREITHAUPT'sche Originalkrystall ein Ainigmatit mit einem Überzug von Aigirin in paralleler Verwachsung ist.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O (bezw. Glühverlust)
1.	64,68	19,04	0,24	—	—	Spur	—	15,82	0,53	—
2a.	65,62	18,50	0,55	—	—	Spur	—	11,86	3,50	0,38
2b.	65,86	18,76	—	—	—	—	—	12,04	3,34	—
3.	65,81	19,43	0,40	—	—	—	—	8,66	5,61	0,39
4.	43,85	4,45	3,80	33,43	0,45	0,81	4,65	1,06	8,15	0,15
5.	44,19	4,63	34,67	1,16	0,45	0,18	2,35	0,13	11,61	0,30.

(Meddelelser om Grönland **14.** 1893—94. [Kopenhagen]; Teil 1 über die Alkalifeldspate auch als Inauguraldissertation der Univ. Kopenhagen; Z. Krystall. **26.** 104—7. Ref. BÄCKSTRÖM.) HAZARD.

Analytische Chemie.

P. Jannasch, *Eine neue Methode der Überführung von Sulfaten in Chloride. (Vorläufige Mitteilung.)* Die Sulfate werden mit der vier- bis fünffachen Menge Borsäureanhydrid im Platintiegel gepulvert und gut gemischt so lange zusammen geschmolzen, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Die erhaltene Schmelze wird in derselben Weise mit Methylalkoholsalzsäure behandelt, wie Vf. (s. folg. Ref.) angegeben. Nach dieser Methode wurden Gemenge von Natrium-, Kalium- u. Magnesiumsulfat quantitativ in Chloride umgesetzt. Auch die Aufschlieſsung von Schwerspat und Metallsulfaten glückte auf diese Weise. 0,5 g Sulfat brauchten durchschnittlich 15—30 Min. Schmelzdauer. Mit Vorteil läſst sich die Methode auch auf die mit Fluorammonium und Schwefels. aufgeschlossenen Silikate anwenden, um sie direkt in lösliche Chloride überzuführen. (Z. Anorg. Ch. **12.** 223—24. 6/6. [12/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

P. Jannasch und **O. Heidenreich**, *Über die Aufschlieſsung der Silikate durch Borsäure. II. Abhandlung* (vgl. **26.** I. 132). Vff. geben eine detaillierte Darst. des bei dem Aufschluſs der Silikate mit Borsäure zu beobachtenden Verfahrens. Absolut alkalifreie Bors. wird durch mehrfaches Umkrystallisieren eines guten Handelspräparates gewonnen und dann im Platintiegel entwässert und geschmolzen. Zur Analyse wird 1 g Silikatpulver verwendet, welches man in einem gröſseren Platintiegel mit der gepulverten Bors. — bei leicht zersetzbaren Silikaten mit der 3—4-fachen, bei schwerer zersetzbaren mit der 5—6-fachen, bei Feldspat mit der 8-fachen Menge — mischt. Die Vertreibung des vorhandenen Wassers erfolgt zunächst mit kleiner Flamme, worauf durch Steigerung der Hitze die Zers. eingeleitet wird. Beginnt die M. ruhig zu flieſsen, so beendet man den Aufschluſs durch Glühen auf dem Gebläse. Um eine Regulierung des Schmelzens durch Rühren zu ermöglichen, was bei starker Blasenbildung und Aufblähung manchmal nötig wird, giebt man von Anfang an ein Platinstäbchen in das Gemisch, welches nicht über den Tiegelrand herausreicht und mit der Zange hin und her bewegt werden kann. Die Durchschnittsschmelzdauer beträgt 20—30 Min. Der Tiegel wird glühend heiſs in k. W. gebracht, u. die leicht abspringenden Stücke der Schmelze werden in einer Platinschale mit 100—150 ccm W. und ca. 50 ccm konz. HCl übergossen; man erhält dann unter Umrühren einige Zeit in beginnendem Sieden, wobei fast alles sich auflöst. Die Lsg. wird auf dem

Wasserbade eingedampft und unter fortwährendem Rühren zur Trockne gebracht. Das Eintrocknen erfordert 2—3 Stunden. Für die Entfernung der Borsäure hat sich nach vielfachen Verss. folgendes Verf. bewährt: Reiner Methylalkohol wird in der Kälte mit völlig trockenem HCl-Gas gesättigt, worauf das Prod. im Wasserbade abdestilliert wird. Der bei 66—80° übergehende Teil erwies sich als vorzüglich geeignet zur Verflüchtigung größerer Mengen getrockneter Borsäure, wenn man für jede Analyse das Prod. einer frischen Darst. benutzt. Zu diesem Zweck kann man direkt HCl-Gas in eine Spritzflasche mit Methylalkohol unter Kühlung einleiten und mit diesem Gemisch den Schaleninhalt aufnehmen, worauf man auf einem 75—80° warmen Wasserbad unter Rühren erhitzt. Nach 3—4-maligem Abdampfen ist alle Borsäure verflüchtigt, was sich daran zeigt, daſs eine in der Nähe brennende Flamme sich nicht mehr grün färbt; die zurückbleibende Salzmasse wird eine Stunde bei 110° getrocknet, dann mit 5 ccm konz. HCl durchfeuchtet etc. Das Filtrat von der SiO_2 muſs aber nochmals eingedampft werden, da häufig etwas SiO_2 gelöst bleibt. — Vff. haben ihre Methode an einer gröſseren Reihe von leichter und schwerer zersetzbaren Silikatmineralien und Gesteinen erprobt und bewährt gefunden. Die vollständigen analytischen Resultate werden mitgeteilt bei Adular vom St. Gotthard, Oligoklas von Ytterby, Thonerdeeisengranat aus Colorado, einem Feldspatgestein aus Mexiko und einem Eläolithsyenit aus Spanien. Bei anderen wird nur der Gang der Aufschlieſsung beschrieben. (Z. Anorg. Ch. **12**. 208—18. 6/6. [12/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Meyer.

P. Jannasch, *Über das Verhalten der Mineralien der Andalusitgruppe gegen Aufschlieſsungsmittel. I. Mitteilung.* Das Aufschlieſsen der Silikate mit Borsäure hat sich nach den Erfahrungen des Vfs. als eine ganz allgemeine anwendbare Methode erwiesen. Sie hat bisher nur bei einem Mineral versagt, nämlich bei dem *Disthen*. Dieses Silikat widersteht der Behandlung mit Borsäure und ist auch von Fluſssäure und Schwefelsäure nur unvollkommen zers. Es gelang dagegen, das stark geglühte Silikatpulver vollständig zu zers., indem man es mit 10 ccm konz. NH_3 übergoſs, mit W. verd. und dann mit konz. Fluſssäure stark ansäuerte; nach dem Verdampfen wurde längere Zeit im Nickelbecher geschmolzen, worauf das überschüssige Ammoniumfluorid verdampft, und der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt wurde. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

SiO_2	B_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
35,01	2,51	1,08	51,49	1,04
CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
0,28	0,54	3,62	0,96	3,02

(Z. Anorg. Ch. **12**. 219—22. 6/6. [12/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Meyer.

C. Reinhardt, *Bestimmung der Alkalien in feuerfesten Materialien.* Indem Vf. auf die namentlich in den gel. Reagenzien vorhandenen Verunreinigungen hinweist, empfiehlt er nur die für die Analyse erforderlichen Mengen jener, sowie des dest. W. zu verwenden, durch einen blinden Versuch die etwa darin enthaltenen Alkalien festzustellen und von dem Endresultat in Abzug zu bringen. Zugleich beschreibt er ausführlich das von ihm bei der Bestimmung der Alkalien in feuerfesten Materialien seit Jahren eingehaltene analytische Verf. Nach der üblichen Aufschlieſsung von 3 g Substanz mit rauchender Fluſssäure und Schwefelsäure (wegen der angewandten Reagenzienmengen sei auf das Original verwiesen, d. Ref.) läſst man die Säuren abrauchen, digeriert den Rückstand mit W., bringt ihn in einen 300 ccm-Meſskolben, füllt denselben bis zu $^3/_4$ mit W., bringt einige Tropfen Rosols. (1 g Rosolsäure + 250 ccm W. + 250 ccm 96% A.) hinzu, erhitzt bis nahe zum Sieden und setzt Ammoniak bis zur alk. Rk. und Wasserstoffsuperoxyd zur Fällung von Fe_2O_3, Al_2O_3 u. der rückständigen SiO_2 hinzu. Hierauf dampft man 200 ccm vom Filtrat des wohl

durchmischten Kolbeninhalts ein, entwässert den Rückstand vollständig u. glüht ihn vorsichtig, damit die Ammoniaksulfate nicht herausspritzen. Den so erhaltenen Rückstand behandelt man mit h. W., fügt einige Tropfen Flufss. und Schwefels. hinzu, dampft die Lsg. ein, läfst die SS. abrauchen und erhitzt zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Substanz bis zur Rotglut. Der neu gewonnene Rückstand wird mit Salzs. aufgenommen und bis auf einen geringen Rest eingedampft. Aus demselben werden nach Verdünnung mit W. und Erhitzung der Lsg. bis nahe zum Sieden die noch vorhandenen geringen Mengen von Eisenoxyd u. Thonerde mit Ammoniak u. der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt. Aus dem Filtrat werden die Ammoniaksalze durch Glühen verjagt, der Rückstand wird mit W. aufgenommen und die klare Lösung in einen grofsen Platintiegel abfiltriert. Hierauf setzt man Schwefels. hinzu, dampft ein, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, steigert die Hitze bis zur Rotglut, läfst abkühlen u. glüht aufs neue, nachdem man festes Ammoniumcarbonat hinzugesetzt hat. Hierdurch erhält man einen Rückstand, welcher die Sulfate von Magnesia, Kali und Natron aus $^2/_3$ der angewandten Substanz enthält, und welchen man nun in h. W. l. und in einen 200 ccm Mefskolben bringt. Die eine Hälfte Flüssigkeit wird nach Zusatz einiger Tropfen Rosols. in der üblichen Weise mit Natriumdiphosphat behandelt, und nach dem Auswaschen der gesamte Nd. in Salpetersäure gel. und in dem zur Wägung bestimmten Tiegel gesammelt. In der anderen Hälfte wird durch Fällung mit Chlorbarium die Schwefelsäure bestimmt. (Stahl und Eisen **16**. 448—52. Hütte Phönix.) Hazard.

Harry M. Smith, *Über die Bestimmung des Formaldehyds.* Behandelt man Formaldehyd in der Kälte mit alk. $KMnO_4$-Lsg., so wird derselbe völlig zu Ameisens. oxydiert, nimmt man diese Rk. dagegen bei Kochhitze vor, so wird Formaldehyd zu CO_2 und H_2O oxydiert. — Lsgg.: 1. $KMnO_4$-Lsg. 5,260 g in 1 l. 1 ccm entspr. 0,0008 g O, 0,001 15 g HCOOH (sd.), 0,000 75 g HCOH (sd.) und 0,001 50 g HCOH (k.). — 2. KOH-Lsg. 50 g KOH in 100 ccm. — In einem Vorvers. giebt man eine gemessene Menge HCOH-Lsg. in eine Porzellanschale, setzt so viel KOH-Lsg. zu, dafs die Fl. 10% KOH enthält, u. läfst dann aus der Bürette langsam $KMnO_4$-Lsg. zufliefsen. Zuerst entsteht infolge von Manganatbildung eine Grünfärbung, die zumal beim schwachen Erwärmen schnell in Rotbraun übergeht. Der Zusatz von $KMnO_4$-Lsg. wird unterbrochen, wenn beim Umrühren, am besten mit einem Thermometer, die grüne Farbe nur langsam verschwindet. Dann erwärmt man die Lsg. auf 30°, da sich bei dieser Temperatur der Peroxydnd. am besten absetzt. Man fährt mit dem $KMnO_4$-Zusatz, 0,5 ccm auf einmal, fort, bis die olivengrüne Farbe 15—20 Sek. anhält, worauf die erste Phase der Rk. vollendet ist:

$$2KMnO_4 + KOH + 3HCOH = 2MnO(OH)_2 + 3HCOOK.$$

Bei geringem Überschufs an $KMnO_4$ wird die Farbe der über dem Nd. stehenden Fl. nicht stärker, wohl aber diejenige des Nd. dunkler. Man notiert die verbrauchten Kubikzentimeter $KMnO_4$-Lsg. u. läfst in eine gleiche Menge HCOH-Lsg. auf einmal 2 ccm weniger $KMnO_4$-Lsg. einfliefsen und erhitzt zum Sd. Nach dem Absetzen des Nd. darf die Fl. keine Grünfärbung zeigen. Bleibt beim weiteren Zusatz von vier oder fünf Tropfen auf einmal nach dem Aufkochen 10 Min. eine Grünfärbung bestehen, so ist die zweite Phase der Rk. beendet:

$$2KMnO_4 + KOH + 3HCOOK = 2MnO(OH)_2 + 3K_2CO_3.$$

In einem zweiten Vers. stellt man den genauen $KMnO_4$-Verbrauch fest. Zu langes Erhitzen ist zu vermeiden, da Alkalimanganate durch Carbonate gradatim zers. werden. Bei Formalinlsgg. ist die freie S. zu ermitteln, auf Ameisens. zu berechnen u. bei der Formaldehydtitration zu berücksichtigen. Das Verf. ist in ähn-

licher Form von H. C. JONES für die Bestimmung der Ameisensäure (95. II. 418) beschrieben worden. Resultate befriedigend. (Analyst 21. 148—50. Juni. [1/4.* London].) HEFELMANN.

Norman Leonard, *Über Hehner's Formaldehydnachweis.* HEHNER's Rk. (96 I. 1145) trat stets ein, wenn gewöhnliche H_2SO_4 verwendet wurde, versagte dagegen bei Anwendung von chem. reiner H_2SO_4. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daſs die üblichen Verunreinigungen der rohen S., wie HNO_3, N_2O_3, HCl, As_2O_3, $PbSO_4$, ohne Einfluſs auf die Rk. sind, daſs dagegen ein Zusatz von einer Spur $FeCl_3$ zur reinen S. sofort die Violettfärbung bei formalinhaltiger Milch hervorbringt. $PtCl_4$ wirkt gleich prompt, während $HgCl_2$, Br u. $KMnO_4$ schwächer reagieren. H_2SO_4 des Handels erwies sich stets als Fe^{III}-haltig, während die reine redestillierte S. Fe-frei ist. Für den guten Verlauf der HEHNER'schen Rk. ist daher nach Vf.'s Ansicht die Ggw. einer geringen Spur eines oxydierenden Mittels wesentlich. — In einer Nachschrift bemerkt HEHNER, daſs er stets reine oder redestillierte H_2SO_4 verwendet, daſs er jedoch neuerdings gefunden habe, daſs der Zusatz einer Spur von $FeCl_3$ die Rk. stark verschärfe. (Analyst 21. 157—58. Juni.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

W. J. Orsman, *Die Einwirkung von Kohlenoxyd und Kohlenstaub auf die Hervorrufung von Grubenexplosionen.* HENRY HALL hat 1892 Verss. in groſsem Maſsstabe über Explosionen durch ausblasende Schüsse in Kohlengruben und über die Rolle, die Kohlenstaub hierbei spielt, angestellt. In jedem Falle entzündet die Flamme eines ausblasenden Schieſspulverschusses etwas von dem suspendierten Kohlenstaub und vermehrt dadurch die Erhitzung durch den Schuſs. Breitet sich eine groſse Flamme in einer mit Kohlenstaub beladenen Atmosphäre aus, so tritt eine heftige Explosion ein, die immer stärker wird, je mehr sie sich verbreitet. Kohlenstaub aus manchen Distrikten ist fast ebenso explosiv, als Schieſspulver, und um so explosiver, je reiner er ist. Rasche Sauerstoffzufuhr durch überreichen Wetterzug macht Kohlenstaubexplosionen noch gefährlicher. Gewisse sehr energische Sprengstoffe, wie Roburit oder Ammonit, bringen keine Explosion von Kohlenstaub hervor unter Bedingungen, unter denen solche durch Schieſspulver bewirkt werden. Nach den Untersuchungen von LEWES explodiert Kohlenstaub namentlich leicht in Gemischen von Kohlenoxyd mit Luft. Der Vf. nimmt an, daſs die explodierende Wirkung der ausblasenden Schieſspulverschüsse davon herrührt, daſs in ihnen viel Kohlenoxyd enthalten ist, das sich deshalb bildet, weil alle Schieſspulversorten einen Überschuſs von Kohlenstoff enthalten. Das Kohlenoxyd giebt mit dem Kohlenstaub und der Luft ein explosives Gemisch, bei dessen Explosion sich wieder Kohlenoxyd bildet, das die Explosion weiter fortpflanzt. Der Vf. hat in dem Schacht, in welchem die Verss. von HALL über Kohlenstaubexplosionen angestellt wurden, in verschiedenen Tiefen Messingröhren aufgestellt, die mit W. gefüllt waren und eine Vorrichtung hatten, vermöge deren durch die Explosion das Wasser zum Ausfluſs gebracht und die Röhren mit dem Gase der Umgebung gefüllt wurden. Ein in der Mitte des Schachtes angebrachtes Rohr enthielt bei einer durch eine Schieſspulverflamme verursachten Kohlenstaubexplosion ein Gasgemisch mit 3,9% O_2, 75,9% N_2, 12,1% CO_2 u. 8,1% CO. Sprengstoffe, die kein Kohlenoxyd entwickeln, sind weit sicherer, namentlich solche, die Ammoniumnitrat enthalten. Carbonit, ein aus 25 Tln. Nitroglycerin, 40 Tln. Holzmehl und 34 Tln. Kaliumnitrat bestehender Sprengstoff, entwickelt wegen der Beimengung von Holzmehl viel Kohlenoxyd und giebt eine niedrige Temperatur bei der Explosion. Durch die Explosion dieses Sprengstoffes wurde das am stärksten explosive Gemisch von Grubengas mit Luft nicht explodiert, wohl aber wegen der groſsen

Menge des gebildeten Kohlenoxyds ein Gemisch von Kohlenstaub mit Luft. (J. S. Chem. Ind. **15**. 319—21. 30/5. Liverpool Section. [16/5.*].) BODLÄNDER.

O. Emmerling, *Untersuchung einer Emaille.* Eine Emaille französischen Ursprungs enthielt 36,69% Kiesels., 52,51% Bleioxyd, 6,33% Kaliumoxyd, 0,6% Natriumoxyd, 3,74% Arsens. und Spuren von Kobaltoxyd. Bors. u. Zinnoxyd fehlen. Arsensaures Blei giebt die weifse Farbe. Die Emaille wird durch verd. SS. stark angegriffen und ist daher für Gebrauchsgegenstände nicht zu empfehlen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1549. 22/6. [10/6.] Charlottenburg. Privatlab.) FROMM.

A. Stutzer, *Beobachtungen über die Wirkung von Wasser auf Cement.* Das Sammelbassin einer vor neun Jahren hergestellten Wasserleitung, das mit Portlandcement betoniert worden war, zeigte an den Wänden eine Verwandlung des Cementverputzes in einen bräunlichen Schlamm, der mit zunehmender Tiefe des Behälters eine weichere Beschaffenheit hatte, während auf der Sohle die groben Kiesstücke teilweise blofsgelegt, und der Cementverputz verschwunden war. Das W. war sehr rein und hinterliefs beim Verdunsten nur 205 mg Rückstand pro Liter, meistens $CaCO_3$. Die intakten Teile des Cementverputzes oberhalb des W. enthielten CaO und Fe_2O_3 im normalen Verhältnis 10 : 1; Rk. alk. Der Schlamm enthielt im trockenen Zustande 8% CaO; 10% Fe_2O_3 und 25% Al_2O_3; Rk. neutral. Gegenüber dem Cement hatte also eine Anreicherung von Fe_2O_3 und Al_2O_3 stattgefunden. In einem zweiten Falle enthielt der aus dem Cement entstandene Schlamm 14% CaO und 9% Fe_2O_3. Auch hier war das W. sehr rein und wie im ersten Falle sehr reich an CO_2. Die CO_2 l. offenbar CaO unter Bildung von Dicarbonat auf. Je höher die Wassersäule ist, desto stärker wird die im W. gel. CO_2 in die Poren des Cementverputzes gedrückt und bewirkt eine um so stärkere Auslaugung. Verfassers Beobachtungen unterstützen die Annahmen von MICHAELIS über das Verhalten der hydraulischen Bindemittel zum Meerwasser, wonach die Portlandcemente vom chemischen Gesichtspunkte aus deshalb minderwertig seien, weil sie eine bedeutende Menge nach Sättigung strebendem CaO bei der hydraulischen Erhärtung enthalten. Im Meerwasser setzen sich vorzugsweise die Sulfate mit dem CaO um und veranlassen durch Gipsbildung eine Volumvermehrung und Zers. des Cementes. Zunächst werde das freie CaO gelöst, später das mit Fe_2O_3 verbundene, während das Ca-Silikat resistent sei. Zur Verhütung dieses Übelstandes ist ein Zusatz von verbindungsfähiger SiO_2 in Form von Trass nötig. Auch bei Süfswasserbauten empfehle sich Trasszusatz, obwohl es hier nicht zu einer vollständigen Lsg. des Cements komme. Vf. meint, dafs bei Süfswasser eine vollständige Zers. des Cementverputzes nur durch den Einflufs von CO_2 zu stande komme, anderenfalls müfsten solche Zers. schon öfter beobachtet worden sein. (Ref., welcher vor zwei Jahren den ersten Fall eines ätzkalkhaltigen Brunnenwassers mitteilte (**94**. II. 162) hat bei monatelanger Beobachtung der in Frage kommenden Cementsteine keinen Zerfall beobachtet. Das betreffende Wasser war frei von Ca-Dicarbonat.) (Z. Angew. Ch. **1896**. 317—18. [April.] Bonn.) HEFELMANN.

F. J. R. Carulla, *Die Korrosion von Eisen durch rohen Teer.* Eiserne Bolzen einer Pumpe, die ein Quellwasser hob, waren sehr stark, bis $^3/_8$ Zoll tief, korrodiert. Das W. war dadurch sehr verunreinigt, dafs roher Gasteer auf dem Erdboden lag, aus welchem das W. stammte. Das W. roch nach Naphtalin u. enthielt in 100000 Teilen 82 Teile Rückstand, 0,43 Teile freies NH_3, 0,01 Teil Albuminoidammoniak, 12,20 Teile Chlor und 22,00 Teile Carbonate. Der Vf. glaubt, dafs das Chlorammonium oder die Phenole, die aus dem rohen Teer in das W. übergegangen waren, die Korrosion bewirkt haben, und macht darauf aufmerksam, dafs die Anstriche mit rohem Teer auf Eisen dasselbe keineswegs schützen, sondern zerstören. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 325—26. 30/5. Nottingham Section. [15/4.*].) BODLÄNDER.

T. W. Hogg, *Über Blasenstahl und einige seine Bildung betreffenden Umstände.* Bei der Bereitung von Stahl durch Cementieren, d. h. durch Erhitzen von Schmiedeeisenstäben in Holzkohle bilden sich an der Oberfläche zahlreiche Blasen. Diese Blasen enthalten in ihrem Hohlraum kleine Kügelchen einer glasigen Substanz. Es ist wahrscheinlich, daſs die Blasen durch die Einw. der Kohle auf die in dem Eisen enthaltenen Oxyde und eisenhaltigen Schlacken entstehen, wobei Kohlenoxyd entweicht, während die von Eisenoxyden freie Substanz der Schlacken die Kügelchen in den Schlacken bildet. Zuweilen, aber sehr selten, sind die Hohlräume der Blasen mit einem Netzwerk von Metallfäden durchsetzt, die viel Schlacke einschlieſsen. Die Entstehung dieser Netzwerke ist vielleicht auf metallische Ausblühungen zurückzuführen, die ähnlichen Ursprungs sind, wie die von Mooskupfer im Kupferstein. Für die Art, wie der Kohlenstoff in das Eisen eindringt, ist eine Wanderung desselben durch das erweichte Metall angenommen worden, die analog erfolgt, wie die von Kohle durch einen erhitzten Porzellantiegel. Da der Kohlenstoff im Cementstahl aber bei Behandlung mit Salzs. in KW-stoffe übergeht, und da derselbe durch Salpetersäure in lösliche Form übergeführt wird, muſs man schlieſsen, daſs der Kohlenstoff nicht im freien Zustande durch das Eisen wandert, sondern mit demselben Verbb. giebt. Es wurden von zwei eben hergestellten Stäben Cementstahl nach der Reinigung mittels einer harten Bürste, feinem Sand und Wasser nacheinander dünne Schichten abgeschliffen, und der darin enthaltene Kohlenstoff wurde kolorimetrisch bestimmt. Die einzelnen Schichten enthielten folgende Mengen Kohlenstoff:

Schicht	1	2	3	4	5	6	7 (Zentrum)
Probe I.	0,09	0,84	0,81	0,68	0,62	0,57	0,45 °/₀ C
Probe II.	0,12	0,34	0,47	0,40	0,35	0,20	0,15 °/₀ C.

Der Gehalt der Stäbe wurde in einem Querschnitt zu 0,78, resp. 0,35 °/₀ C bestimmt. Die obersten Schichten enthielten viel magnetisches Eisenoxyd und an Gesamtkohlenstoff (durch Verbrennung bestimmt) 0,16, resp. 0,18 °/₀ C. Die oberste kohlenstoffarme Schicht ist sehr dünn und wird durch Rost leicht zerstört. Es ist möglich, daſs das magnetische Eisenoxyd, welches sich auf der Oberfläche der Schmiedeeisenstäbe befindet, während der Cementierung zu Eisenschwamm reduziert wird, und daſs dieser sich beim Kühlen oxydiert und dabei den Kohlenstoff der obersten Schicht mit verbrennt. Bei abwechselndem, mehrmaligem Erhitzen von Eisenstäben in Kohle und darauffolgendem Abkühlen bildet sich auf den Stäben eine deutliche Schicht schwammigen Eisens. Das Eisencarbonyl kann wohl bei dem Beginn der Erhitzung der Eisenstäbe in Kohle auftreten, aber bei dem eigentlichen Cementieren keine Rolle spielen, da die Temperatur während des Cementierens zu hoch ist. — In der Diskussion stellt John Pattinson die Annahme auf, daſs in den Kästen, in welchen die Cementierung erfolgt, immer eine hauptsächlich aus Kohlenoxyd bestehende Atmosphäre sich befindet, und daſs das Gas in Berührung mit Eisen in Kohlendioxyd und Kohlenstoff zerfällt; dieser Kohlenstoff wird wahrscheinlich von dem Eisen, an dem er sich abscheidet, aufgenommen u. nicht direkt der Kohlenstoff der Holzkohle. Durch Reduktion des Kohlendioxyds mittels der Holzkohle entstehen immer neue Mengen Kohlenoxyd, die wieder Kohlendioxyd und Kohlenstoff liefern. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 323—25. 30/5. Newcastle Section. [16/4.*].)

Bodländer.

J. Dawson Hawkins, *Die Chlorierung von Golderzen.* Die Extraktion des Goldes aus seinen Erzen durch eine Lsg. von Chlorkalk u. Schwefels. findet in den westlichen Staaten Nordamerikas immer mehr Aufnahme. Der Vf. beschreibt an dem Beispiel des „Cripple Creek“-Erzes die Operationen u. Apparate bei dieser Art der Extraktion. Das Erz wird getrocknet, zerkleinert und darauf geröstet. Das Rösten

ist nicht nur notwendig, um Schwefel, Tellur u. andere Substanzen, die Chlor reduzieren würden, zu oxydieren oder zu entfernen, sondern auch, um das Erz so porös zu machen, daſs die Fl. dasselbe leicht durchdringt. Man röstet meist 3 Stunden, zuerst bei mäſsiger Temperatur, zuletzt bei heller Kirschrotglut. Bei zu starker Erhitzung von Anfang an würde ein Teil der in dem Erz vorhandenen Goldverbb. schmelzen, und das Gold würde sich zu gröſseren Stücken vereinigen, die dem Chlor widerstehen. Ein Verlust des in Form von Telluriden oder in anderer Form vorhandenen Goldes findet beim Rösten nicht statt. Salzzusatz beim Rösten führt zu Verlusten durch Verflüchtigung von Chlorgold. Die eigentliche Extraktion des Röstgutes erfolgt in Stahlcylindern, die mit Blei bekleidet sind u. 5 Fuſs weit u. 9 Fuſs hoch sind. Die Cylinder haben am Boden ein Filter aus Asbestpappe oder aus grobem Sand. Sie werden mit etwa $2^1/_2$ Tonnen Wasser beschickt; darauf werden etwa 150 Pfund Schwefelsäure zugesetzt und 5 Tonnen kaltes Erz. Darüber kommt eine Schicht von Chlorkalk. Hierauf werden die Cylinder mit einem Deckel versehen und etwa 3 Stdn. lang, mit 4—5 Umdrehungen in der Minute, in drehender Bewegung erhalten. Man filtriert die entstehende Chlorgoldlsg., am besten unter einem Druck von 20—40 Pfund auf den Quadratzoll, und wäscht sie aus. Einschlieſslich der Waschwässer werden für jede Tonne Erz 400—450 Gallonen Wasser verbraucht. Zur Fällung des Goldes eignet sich Ferrosulfat wenig, weil das Gold dabei in zu fein verteiltem Zustande sich ausscheidet, u. Verluste bei der Filtration entstehen. Besser ist die vielfach angewandte Filtration durch Holzkohle, wobei das Gold reduziert und gleichzeitig mechanisch zurückgehalten wird. Es ist groſse Vorsicht beim Filtrieren, namentlich aber beim Veraschen der Kohle und dem Einschmelzen der Asche anzuwenden, um Goldverluste durch Verstäubung zu vermeiden. Besser ist die Ausfällung des Goldes durch Schwefelwasserstoff. Hierbei wird zunächst so viel Schwefeldioxyd in die Lsg. geleitet, daſs das freie Chlor gebunden wird, und dann wird Schwefelwasserstoff, der aus Salzsäure und Schwefeleisen entwickelt wird, eingeleitet. Man läſst den Nd. absetzen, treibt die Fl. durch eine Filterpresse, trocknet den Nd., röstet ihn in der Muffel u. schmilzt mit Natriumcarbonat und Borax in einem Tiegel. Das in den Rückständen der Extraktion enthaltene Chlorsilber wird durch Amalgamierung oder durch Extraktion mit Thiosulfat gewonnen. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 336—39. 30/5. New-York Section. [20/4.*].) Bodl.

L. Sexauer, *Verfahren zur Herstellung von Preſshefe aus Melassen, Sirupen oder anderen unreinen Rohrzuckersäften.* Da die bisher aus Melasse hergestellte Hefe meist von dunklerer Färbung, weniger gutem Geruch und schlechterer Haltbarkeit als Getreidepreſshefe ist, wird die aus der besonders vorbereiteten Melasse gewonnene, aber noch nicht ausgereifte Hefe einer zweiten Gärung in einem melassefreien Medium unterworfen. Die Melasse wird mit einer anorganischen oder organischen S. behandelt, auf eine bestimmte, je nach Art der S. verschiedene Acidität gebracht, mit W. verd. und geklärt. Zur Nachgärung dient eine ca. 2%ig. Lsg. aus technisch reinem Zucker oder ein diastatisches Verzuckerungsgemisch, ev. unter Beigabe von Hefenährstoffen. Das benötigte Zuckerquantum beträgt ca. 2—4% der angewandten Gewichtsmenge Melasse. Nach der zweiten Gärung, während welcher die Hefezellen völlig ausreifen u. durch die neu angeregte physiologische Thätigkeit den ihnen von der Melasse anhaftenden Geruch und Farbstoff verlieren, preſst sich die Hefe leicht und zeigt alle Eigenschaften einer guten Getreidepreſshefe, so daſs sie dieser ebenbürtig wird. Die Abfallprodd. — vergorene Lsgg. — werden entweder abdestilliert oder sonstwie, z. B. durch Verarbeiten auf Essig, verwertet. Ein besonderer Vorteil liegt bei diesem Verf. neben der Erzielung einer guten Preſshefe auch darin, daſs aller Zucker, abgesehen von den durch unvermeidliche Hefegärung stets entstehenden Verlusten, zum Aufbau neuer Hefezellen ausgenutzt wird, ohne daſs Zucker durch

Spaltpilzgärungen (Milchsäuregärung) verloren geht. Ebenso wird auch die in den Melassen vorkommende Melitriose zu gleichem Zweck verwandt, da dieselbe durch geeignete Behandlung mit SS. in drei durch Oberhefe assimilierbare Hexasen gespalten wird. (DRP. Nr. 87 333. [16/3. 1895.].)

Anm. des Ref. In der Praxis wird man zur Vorbereitung der Melassen wahrscheinlich der Schwefelsäure den Vorzug geben, da diese auch bei ev. auftretender Schwergärigkeit der Melassen durch geeignete Behandlung derselben (längeres Kochen mit gleichzeitiger Durchlüftung) diesem Übelstande abhilft, sei es, daſs derselbe durch Reichtum an flüchtigen SS., an Spaltpilzen oder an Melitriose hervorgerufen wird. Melitriose wird in die drei Hexasen nur durch starke anorganische SS. und Oxals. zerlegt, während Milchs. etc. nur Spaltung in d-Fruktose und die für Oberhefe unbrauchbare Melibiose hervorruft. Zur zweiten Gärung wird man sich, je nach den örtlichen Verhältnissen des Rohrzuckers, des Stärkezuckers oder der abgeläuterten Malzmaische bedienen. Während die Verwertung der Melasse nach den bisherigen Methoden wenig ausdehnungsfähig ist, bietet sich in der Erzeugung guter Preſshefe noch ein weites, Nutzen bringendes Feld. BAU.

E. Prior, *Die Beziehungen des osmotischen Druckes zu dem Leben der Hefe und den Gärungserscheinungen.* Bei Ggw. von verschiedenen diosmierenden, nebeneinander vergärenden Kohlehydraten vergärt nur dann von den schwieriger diosmierenden mehr in der Zeiteinheit, wenn der von letzteren bewirkte osmotische Druckanteil der Nährflüssigkeit gröſser geworden ist, als derjenige der leichter diosmierenden. Das Verhältnis des relativen osmotischen Druckes der leicht diosmierenden zu den schwierig diffundierenden nimmt mit der Abnahme der vergärbaren Kohlehydrate der Fl. zu. Bei der Vergärung von zwei oder mehr verschieden diosmierenden Kohlehydraten nebeneinander durch Hefen von verschiedenem Durchlässigkeitsvermögen ist das Verhältnis des osmotischen Druckes der leicht vergärbaren zu den schwer vergärbaren Kohlehydraten der Nährlsg. in dem Zeitpunkt, von welchem ab mehr schwierig diosmierende Kohlehydrate als leicht diosmierende vergoren werden, gröſser bei Hefen mit dichterer Zellmembran, als bei solchen mit gröſserem Durchlässigkeitsvermögen. Bei der Vergärung von leicht und schwierig diosmierenden Kohlehydraten nebeneinander hemmt das schwieriger diosmierende die Vergärung des leichter diosmierenden, und zwar um so mehr, je höher der osmotische Druckanteil des schwieriger diosmierenden gegenüber dem des leicht diffundierenden Kohlehydrates ist.

Unter anderem wurde festgestellt, daſs der osmotische Druck von Achroodextrin II doppelt so groſs ist, als der von der gleichen Menge Achroodextrin II ausgeübte, und sechsmal mehr beträgt, als der von Erythrodextrin. Der auf die unvergärbaren Bestandteile treffende osmotische Druck einer Würze ist vor und ebenso während des ganzen Verlaufes der Gärung konstant, da derselbe von dem Lösungsmittel nicht beeinfluſst wird, u. da diese Körper während der Gärung nicht verändert und nicht vergoren werden. Vf. bezeichnet denselben als „osmotische Druckkonstante der Würze“, worunter also der gesamte, auf die für die Ernährung der Hefe indifferenten Würzebestandteile vor, während u. nach der Gärung treffende, konstant bleibende osmotische Druck zu verstehen ist. Die in der Würze enthaltenen Hefenährstoffe, für welche die Zellmembran, dem Diffusionsvermögen der Nährstoffe entsprechend, mehr oder weniger durchlässig ist, kommen bei der Berechnung des osmotischen Druckes der Würze ebenfalls in Betracht. Den auf diese eigentlichen Hefenährstoffe treffenden osmotischen Druckanteil der Würze bezeichnet Vf. als „osmotische Druckvariable“. Diese ist nach der Zus. der Würzen verschieden. Der osmotische Gesamtdruck einer Würze setzt sich aus der Summe der osmotischen Druckkonstante und -variable zusammen; letztere ist nahezu zehnmal gröſser, als die Druckkonstante.

Bei der Vergärung der verhältnismäſsig sehr leicht diosmierenden Zuck sich allein oder in Mischung miteinander ist der osmotische Druck nur inso Bedeutung, als hierdurch das Verhältnis der Vergärung der einzelnen Zuck einander geregelt und die Vergärung beschleunigt oder verlangsamt wird, d ist der osmotische Druck, wenn die sonstigen Bedingungen günstige sind, völlige Vergärung einfluſslos, weil die Membran für die Zucker sehr durchlä die Zucker leicht gespalten werden, u. die kleinsten Mengen davon zur Unter der Gärung genügen. Reine Dextrose-, Lävulose-, Rohrzucker- und Maltose Hefewasser werden daher sowohl für sich, als auch in ihren Mischungen durc Hefen, welche diese Zucker zu vergären vermögen, unter günstigen Beding vollständig vergoren. Anders verhalten sich die Zuckerarten bei Ggw. schwie osmierender und vergärbarer oder schwierig diosmierender und nicht verg oder nicht diosmierender und nicht vergärbarer Kohlehydrate, also in Lsgg., durch Einw. von Diastase auf Stärke oder durch Vermaischung von Malz er werden. Wenn auch Hefen mit hohem Durchlässigkeitsvermögen die ges leicht diosmierenden Zucker in solchen Fll. vergären können, so gilt dies für z. B. Saazer Hefen, nicht. Bei den schwierig diosmierenden Substanzen mu gewisser osmotischer Druck vorhanden sein, um Membranen von gewisser D überhaupt passieren zu können; Endosmose findet demnach nicht mehr statt, der osmotische Druck unter eine gewisse Grenze gesunken ist. Daraus erkl sich, warum die Hefen Saaz mit dichterer Membran weniger von den schwi diosmierbaren Kohlehydraten vergärt, als Hefe Frohberg, u. letztere wieder w als die Hefe Logos, deren Membran noch durchlässiger ist, als die von Froh Der unvergoren bleibende Rest wird daher bei Saaz am gröſsten sein, oder, gl technisch ausgedrückt, der Endvergärungsgrad verschiedener oder gleicher in verschiedenem Vegetationszustande hängt von der Dichte der Zellmemb und wird von dieser bestimmt, vorausgesetzt, daſs die Hefen die betreff Kohlehydrate überhaupt zu vergären vermögen. Das Verhalten der leicht u. s vergärbaren Kohlehydrate bei der Gärung wird klarer, wenn man die Meng einzelnen Kohlehydrate berechnet, welche in Lsgg. unter den gleichen Beding den nämlichen osmotischen Druck bewirken. Aus den Molekulargewichten b nen sich diese Mengen, den osmotischen Druck für 1 Teil Lävulose zu 1 g wie folgt:

Lävulose	1	Maltose	2,0	Achroodextrin III	
Dextrose	1,1	Achroodextrin I . .	3,7	Erythrodextrin. .	
Rohrzucker	1,9	„ II . .	5,44		

Bei der Vergärung von Maltose und Achroodextrin III nebeneinander — der häufigste Fall der Vergärung bei Bierwürzen u. Maischen — ist also der tische Druck beider gleich, wenn sich die vorhandenen Mengen Maltose zu A dextrin wie 1 : 1,85 verhalten.

Nach den van't Hoff'schen Gesetzen ist der osmotische Druck einer L bei gleichem Volum der absoluten Temperatur proportional. Dieses Gesetz, a Gärungserscheinungen übertragen, zeigt, daſs bei höherer Temperatur in der Z heit mehr von den Kohlehydraten diosmieren und vergoren werden, als bei ni Temperatur. Die Temp. ist aber auch auf die Menge der vergärbaren Kohleh von Einfluſs, wie die Praxis beweist. — Schlieſslich stellt Vf. es als wünsche hin, die entwickelten Gesetzmäſsigkeiten mit reinen Kohlehydraten anzustelle Studium, das er bereits aufgenommen hat. Die Hypothese, wonach jeder durc Hefe unvergoren gebliebene Zuckerrest als „besondere Modifikation“, welch „besonderes Hefeenzym“ entspricht, angesehen wird, bezeichnet Vf. als irri

voreilig. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2.** [Abtlg. II.] 321—36. Vers.-Stat. für Bierbrauerei. Nürnberg.) PROSKAUER.

Hantke, *Inwieweit stimmen die Gärversuche im Kleinen (Laboratoriumsversuche) mit den Gärungen in der Praxis überein?* Die vergleichenden Gärverss., deren Resultate in ausführlicher Tabelle zusammengestellt sind, ergaben Folgendes: Die Farbentonverminderung infolge Gärung ist im Laboratorium u. im Betriebe gleich; durch die Gärung im Kleinen bei 18³/₄° C. wird die Hauptmenge der CO_2 in den ersten 24 Stdn. entwickelt, im Durchschnitt ²/₃—³/₄ der gesamten CO_2. Der Verlust an Gesamtextrakt ist im ersteren Falle durchschnittlich gröfser, als bei der Gärung im Keller. FEHLING'sche Lsg. reduzierende Stoffe (Rohmaltose) vergären ebenfalls im Kleinen im gröfseren Mafsstabe, und der Gärverlust an N_2-Körpern ist bei der warmen und schnelleren Gärung bedeutend geringer, als im Grofsbetrieb. Die Unterschiede im Verhalten der N-haltigen Körper sind so beträchtlich, dafs Vf. näher darauf eingeht u. die Ursachen der Differenzen darlegt, welche er aber noch durch weitere Unterss. zu begründen versuchen will. (Amer. Bierbr. **1896**. Nr. 4; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II.] 359.) PROSKAUER.

Paul Lindner, *Fruchtätherbildung durch Hefen in Grünmalz und in Würzen.* Läfst man Grünmalz einige Zeit in einem geräumigen Gefäfs bei reichlicher Luftmenge stehen, so entwickelt sich bald intensiver Fruchtäthergeruch. Die mikr. Unters. lieferte Hefezellen, die dem Saccharomyces anomalus nahe stehen, dessen Fähigkeit, Fruchtäther zu bilden, bekannt ist. Füllt man die quellreife Gerste in eine ¹/₂ m lange, 3 cm breite Glasröhre lose ein und schliefst beiderseits mit durchbohrten Korken, so dafs Luft ein- und austreten kann, so findet man nach 4—6 Wochen manchmal bis ¹/₂ cm breite, trocken aussehende Hefeklumpen an der Glaswandung. Besonders siedelt sich die Hefe da am Korn an, wo Wurzelscheide und Würzelchen hervorbrechen. Die Wurzelkeime färben sich dabei violett. Dasselbe tritt ein, wenn man Malz- und Gerstenschrot in sterilem W. stehen läfst, gleichviel ob bei höherer oder niederer Temperatur. HOFFMANN zeigte jüngst, dafs von einer gröfseren Anzahl von halbierten Gerstenkörnern nur die Hälften mit den Keimlingen eine intensive Blaufärbung ergeben, während alle anderen ungefärbt bleiben. An der Oberfläche der Maische ist die Blaufärbung am intensivsten, also wahrscheinlich an die Ggw. von O gebunden. Es ist anzunehmen, dafs durch die stark antiseptischen Eigenschaften der Ester die voraufgegangene Bakterienvegetation stark zu Grunde gerichtet wurde. Die grofse Haltbarkeit mancher obergäriger Hefen steht sicherlich mit dem starken säuerlich-ätherischen Geruch derselben im Zusammenhang. Ähnliche Erfahrungen machte Vf. bei der Züchtung gröfserer Mengen von Dextrosehefen, z. B. Saccharomyces apiculatus. Namentlich bei reichlicher Durchlüftung und Ggw. genügend grofser Dextrosemengen in der Würze weisen dieselben intensive Fruchtätherbildung auf. Dies ist von Wichtigkeit für die Weingärung. Man würde dem Weine vielleicht etwas von seinem eigenartigen Bouquet nehmen, wenn man dem dextrosereichen Most von vornherein so viel Reinhefe zuführte, dafs der stets vorhandene Apiculatus gar nicht erst zur Entw. gelangte. (Wchschr. Brauerei **13**. 552 bis 553. 5/6. Berlin. Vers.- und Lehranstalt f. Brauerei.) HAEFCKE.

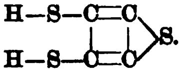
P. Kulisch, *Neuere Erfahrungen über die Anwendung der Kohlensäure in der Kellerwirtschaft.* Eine Kohlensäurezufuhr ist nur angezeigt, wenn ein Wein nicht genug davon enthält, u. zwar darf der Gehalt nicht über den wünschenswerten Grad gesteigert werden, wenn eine Verbesserung des Weines erzielt werden soll. Der Wein soll nicht etwa direkt prickelnd auf Zunge und Gaumen wirken. Die CO_2 soll die übrigen Eigenschaften beleben, ohne dafs sie selbst als solche bemerkbar wird. Über das „Wieviel“ in der Zufuhr lassen sich keine allgemeinen Regeln aufstellen,

sondern ist nur durch die sachverständige Kostprobe zu entscheiden. Ob einem W[...] Zufuhr von CO_2 nötig ist, stellt man durch einen exakten Vorversuch fest, ind[em] man in eine zu $^3/_4$ gefüllte Flasche aus einem mit kleiner Öffnung versehenen G[las]rohr langsam CO_2 eintreten läfst, von 2 zu 2 Minuten Proben entnimmt u. mit d[em] ursprünglichen Wein vergleicht. Hat man den gewünschten Grad von Frische [er]reicht, so bricht man ab und braucht diese Probe später bei der Imprägnierung [im] Fasse als Mafsstab. Die Dauer der Einleitung ist abhängig von Zus. und Te[mpe]ratur des Weines und Geschwindigkeit des Kohlensäurestromes. Alle feineren Rhe[in]weine vertragen Kohlensäurezufuhr nicht. Auch bei Rotweinen kommt stärkere [Zu]fuhr weniger in Betracht, obwohl man in Weingegenden, wo man kleinere Rotw[eine] als Zapfweine hat, recht gute Erfahrungen gemacht hat. Von grofsem Nutzen [ist] Zufuhr von CO_2 bei Apfelweinen, bei fast allen gewöhnlichen Landweinen und g[anz] besonders bei den Moselweinen. — Der dem neuen Verf. gemachte Vorwurf, da[fs] sich die CO_2 nicht für immer im Weine hält, trifft bis zu einem gewissen Grade [zu]. Jedoch in gröfseren Fässern (etwa vom Halbstück ab aufwärts), zumal wenn sie [in] kühlen Kellern liegen, erhält sich die CO_2 etwa ein halbes Jahr, wenn der We[in] ruhig liegen bleibt. Beim Überfüllen in kleinere Fässer oder Abstechen in warm[en] Kellern geht natürlich entsprechend viel weg. Ein Imprägnieren von unfertige[n], noch nicht geklärten Weinen ist zwecklos. Die Gefahr, dafs wirklich ausgebaute, nach den Regeln der Kellerwirtschaft konsumfähig gemachte Weine durch Zufuhr von CO_2 wieder trübe werden, ist ausgeschlossen. Die für das Verf. nötige CO_2 be[-]zieht man bei dauerndem Bedarf in Stahlflaschen zu 20 kg Inhalt (Preis 50 M). Zwischen Flasche u. Fafs ist ein Reduzierventil einzuschalten. Zur Verteilung der CO_2 im Wein empfiehlt Vf. einen in der Arbeit für sich und für 3 Fässer betrieb[s]fertig dargestellten App. In einem dreifach durchbohrten Gummistopfen sitzen drei gut verzinnte, knieförmig gebogene Metallrohre. Durch das eine lange, am unteren Ende mit einer Spirale versehene steigt das Gas aus zahlreichen kleinen Löchern in feinster Verteilung im Weine auf. Durch das zweite entweicht die nicht absorbierte CO_2 und wird in ein weiteres Fafs geleitet. Das dritte, mit einem Hahn versehene Rohr dient zur Probenahme. (Weinbau und Weinhandel **14**. 200—202. Sep. v. Vf. 30/6. Geisenheim.) HAEFCKE.

L. Archbutt, *Eine Verdampfungsprobe für Mineralschmieröl.* Um die Flüchtig[-]keit eines Schmieröles festzustellen, läfst man dasselbe gewöhnlich eine gewisse Zeit lang in einem Raume von bestimmter Temperatur stehen und mifst den Gewichts[-]verlust. Hierbei wird aber keine Sicherheit gegeben, dafs die Luft über dem Öl in jedem Falle sich gleich oft erneuert hat. Der Vf. schlägt einen App. vor, in welchem ein gemessenes Volum Luft oder Wasserdampf auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wird u. mit bestimmter Geschwindigkeit über ein in einem Rohr befindliches Schiffchen mit dem Öl streicht. Die gewonnenen relativen Zahlen für mehrere Mineralöle zeigen keine einfache Beziehung zu deren D. oder ihrem Entzündungspunkt, u. eine solche kann, wie CLOWES in der Diskussion hervorhebt, auch nicht erwartet werden. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 326—28. 30/5. Nottingham Section. [15/4.*].) BODLÄNDER.

F. W. Richardson u. H. E. Aykroyd, *„Cachou de Laval“.* Unter dem Namen „Cachou de Laval“ wird ein substantiver brauner Farbstoff für Baumwolle technisch verwendet, dessen Darstellung 1873 für CROISSANT und BRETTONIÈRE patentiert, aber seither nicht weiter untersucht worden ist. Der Farbstoff wird durch Schm[elzen] zahlreicher organischer Substanzen, namentlich aber von Holz mit Natriumpolysulfid, dargestellt. Der Farbstoff löst sich leicht in h. W.; man färbt durch Eintauchen der Baumwolle in eine wss. Lsg. bei 60° in Ggw. von Salz oder Natriumdisulfit u. fixiert durch Eintauchen der Baumwolle in eine Lsg. von Kaliumdichromat, Kupfersulfat oder Eisensulfat. Der Farbstoff wird aus seinen Lsgg. durch Zinkammoniumchlorid

völlig gefällt. Die Analyse des technischen, in schwarzen, porösen, hygroskopischen Klumpen vorkommenden Farbstoffes ergab folgende Zahlen: 1,60% W., 10,50% N_4S_7, 19,62% Natriumthiosulfat, 3,15% Natriumsulfat, kein Na-Sulfid, 1,20% NaCl, 40,80% Na_2CO_3, 1,12% NaOH, 19,00% Natriumverb. des eigentlichen Farbstoffs, 1,00% unl. organ. Verunreinigungen, 0,50% Fe_2O_3, 1,35% Al_2O_3, 0,16% MgO.

Der Farbstoff hat keinen üblen Geruch u. ist deshalb kein Merkaptan. Er enthält keine Alkylgruppen, da er arm an Wasserstoff ist, und dieser vollständig durch Metalle ersetzt wird, und da ferner Thiophensulfonss., Furfurol, Thiophen u. Pyrrol den Farbstoff liefern, und diese Substanzen keine Alkylgruppen enthalten. Zur Abscheidung des reinen Farbstoffs wurde die Lsg. des technischen Prod. in W. filtriert und mit HCl versetzt; der Nd. wurde wiederholt mit HCl behandelt u. durch lange fortgesetzte Extraktion mit CS_2 am Rückflufskühler vom Schwefel befreit. Der reine Farbstoff bildet ein schwarzes, in W., A., Ä. und SS. unl., in Alkalien mit grüner Farbe l. Pulver. Die grünen Lsgg. bräunen sich an der Luft. Die Analyse ergab 66,00% S, 31,40% C, 1,30% H, 1,30% O und eine empirische Formel $C_{33}H_{16}S_{26}O$. Die durch Versetzen der alk. Lsgg. des Farbstoffs mit ammoniakalischen Zink- oder Silberlsgg. erhaltenen Ndd. enthielten 26,0% Zn, resp. 54,2% Ag, woraus sich für den Farbstoff das Molekulargewicht 92 ergiebt, wenn der Farbstoff als einwertige S. aufgefafst wird. Unter der Annahme, dafs der Sauerstoff nur durch Oxydation von dem eigentlichen sauerstofffreien Farbstoff aufgenommen worden ist, ergiebt sich für diesen die Formel $H_2C_4S_3$ mit dem Molekulargewicht 143. Die Vff. sehen den Farbstoff als ein Derivat des Thiopens an und halten ihn für eine polymere Verb. eines Körpers von der Formel  Ein solcher Körper würde dem Thiophen und dem Furfuran nahestehen. Dafs in der That Beziehungen zu diesen Stoffen bestehen, folgern die Vff. daraus, dafs, wie oben angegeben wurde, Thiophen, Furfuran und deren Derivate beim Schmelzen mit Polysulfiden ähnliche Stoffe liefern. Besonders charakteristisch für den Farbstoff ist die Bildung einer blutroten Lsg. beim Einleiten von Kohlens. in eine Lsg. des Farbstoffs in überschüssigem Ätzbaryt. Diese Rk. geben auch die aus Kohlehydraten, Bernsteinsäure, Pyrogallols., Thiophen- und Furfurolderivaten u. anderen organischen Stoffen erhaltenen Prodd. Die gesättigten KW-stoffe, die Fettss., Oxals., Phtalsäureanhydrid u. Benzolsulfons. geben kein Cachou beim Schmelzen mit Polysulfiden. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 328—32. 30/5. Yorkshire Section. Leeds. [27/5.*].) BODLÄNDER.

C. F. **Cross** u. E. J. **Bevan**, *Künstliche Seide (Glanzcellulose).* Die Seide verdankt ihren hohen Glanz hauptsächlich dem Umstande, dafs sie aus dünnen, massiven Fäden besteht, während die Cellulosefäden hohl sind. Der Glanz der Seide konnte in den Verff. von CHARDONNET u. von LEHNER dadurch nachgeahmt werden, dafs Cellulose geschmolzen u. in massive Fäden geformt wurde. Dies wurde erreicht durch Nitrierung der Cellulose u. Lsg. der Nitrocellulose in Ä.-A., Ziehen der zähen Lsg. durch dünne Öffnungen in Glas und Fällung der Nitrocellulose durch W. oder Erstarrung der M. durch Verdunstung des Lösungsmittels. Die so erhaltenen feinen Fäden von Nitrocellulose werden zu Garn gesponnen u. darauf denitriert. (Nach den Patenten durch Ammoniumsulfit. Welche Produkte bei der Denitrierung entstehen, geben Vff. nicht an. Ref.) Dafs die Denitrierung vollständig, die Substanz also keineswegs feuergefährlich ist, geht daraus hervor, dafs sie nur 0,19% Stickstoff enthält. Die Zus. ist die der normalen Cellulose. Eine Umlagerung etwa unter Bildung einer Oxycellulose hat bei dem Prozefs nicht stattgefunden, da das Prod. mit HCl nur Spuren von Furfurol entwickelt und FEHLING'sche Lsg. nicht reduziert. Die hygroskopische Feuchtigkeit der Glanzcellulose ist 10—12%, also höher als die der

gewöhnlichen Cellulose. Die Festigkeit des Garns beträgt 70% von der der Seide, die Elastizität ist noch geringer. Die Glanzcellulose wird nach der Denitrierung unter Anwendung von Beizmitteln gefärbt. (J. Chem. Soc. Ind. **15**. 317—19. 30/5. London Section. [4/5.*].) BODLÄNDER.

August Harpf, *Schwefelausscheidungen bei Sulfitkochungen.* Vf. bespricht die von einem Herrn H. D. kürzlich in der Papierzeitung gemachten Mitteilungen, daſs in SALOMON BRÜNGGER'schen Kochern die Ablaugen solcher Kochungen, die einen sehr geringen Säuregehalt (unter 0,12% SO_2) besaſsen, einen ausschlieſslich aus S bestehenden Nd. ausschieden. Die Schutzkruste enthielt nach H. D., auſser etwas Fe, namentlich Gips und Calciumsulfit, ferner organ. Substanz, CaS und freien S. A. FRANK nannte in derselben Fachzeitung diese Beobachtungen „in wissenschaftlicher Beziehung höchst wertvoll". Nach seiner Analyse enthält die BRÜNGGER'sche Schutzkruste 62,23% $CaCO_3$; 26,77% $CaSO_4$; 9,93% H_2O und org. Substanz (davon 0,17% Cellulose). S und CaS wurden augenscheinlich nicht beobachtet. Vf. vermutet dieselben in dem an 100 fehlenden 1%. — Das Vorhandensein von CaS und freiem S in der BRÜNGGER'schen Schutzkruste erklärt Vf. wie folgt: Die zuerst aus der Sulfitlauge sich niederschlagenden Teile der Schutzkruste bestehen zum gröſsten Teil aus Calciummonosulfit. Spätere Krusten setzen sich auf dieser ersten ab, schützen dieselbe gegen die Lauge und setzen sie bei der weiteren Kochung einer lokalen Überhitzung aus, wobei folgende Zers. eintritt: $4CaSO_3 = 3CaSO_4 + CaS$. Durch Einw. stärkerer SS. entwickelt sich aus letzteren H_2S. Ein anderer Teil des CaS kann, wie FRANK richtig erklärt, durch Reduktion mittels org. Substanz, mit welcher die Kruste ja infiltriert und durchsetzt ist, aus Gips und Sulfit entstehen. Aus CaS und H_2SO_3 bildet sich $CaSO_3$ und H_2S, und letzterer wirkt mit dem am Orte seiner Entstehung vorhandenen SO_2 folgendermaſsen: $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$. Auſserdem aber geht eine zweite Rk. vor sich: $5H_2S + 5SO_2 = H_2S_5O_6 + 5S + 4H_2O$. Die Pentathionsäure zerfällt aber besonders in der Hitze sehr leicht. Das Endprodukt ist auch hier freier S, der natürlich in der Schutzkruste verbleibt. Vf. legt diesen Thatsachen keine besondere wissenschaftliche Bedeutung bei, bestreitet auch Herrn H. D. die Priorität dieser Entdeckung nicht, wohl aber nimmt er betreffs der Beobachtung der Ausscheidung von reinem S aus der Kochlauge, bei zu lange fortgesetzter Sulfitkochung die Priorität für sich in Anspruch. Er sieht in derselben nur eine Bestätigung der von ihm in den Jahren 1891 und 1892 in der Papierzeitung unter dem Titel „Chemie des Sulfitverf." publizierten Mitteilungen. Die einzelnen zutreffenden Stellen werden angeführt und ergeben in der That, daſs Vf. seiner Zeit die fraglichen Erscheinungen beim MITSCHERLICH-Verf. beobachtete und erklärte. (Wochenbl. f. Papierfabrik. **27**. Sep. v. Vf.) HAEFKE.

Fr. Heusler, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Teer- und Erdöldestillate und über die Theorie der Erdölbildung.* (Forts. von **96**. II. 144.) III. Einwirkung von $AlCl_3$ auf Steinkohlenteerdestillate. Das mit konz. H_2SO_4 gereinigte Rohbenzol ist noch thiophenhaltig, die Entschwefelung gelingt nur durch erneute Behandlung mit konz., bezw. rauchender H_2SO_4. Leider läſst sich Rohbenzol nicht in einer Operation durch $AlCl_3$ reinigen; stets bleibt dasselbe thiophenhaltig. Auch das mit H_2SO_4 gereinigte Rohbenzol wird durch $AlCl_3$ nicht entschwefelt. Vf. fand die Angaben der Sociéte anonyme des matières colorantes de St. Denis (DRP. Nr. 79 505), nach denen thiophenhaltiges Bzl. durch $AlCl_3$ zu entschwefeln sei, nicht bestätigt. Leicht gelingt dagegen die Reinigung des Rohxylols mittels $AlCl_3$. Das wie üblich gereinigte Reaktionsprod. liefert 89—90% gereinigtes Xylol (K. 130—140°). Das bei der Dest. mit Wasserdampf hinterbleibende Öl zeigt K_{21}. 180—200° und ist scheinbar nicht identisch mit dem Phenylxylyläthan, das nach KRÄMER u. SPILKER bei der H_2SO_4-Wäsche durch Kondensation von Styrol u. Xylol entsteht. Vielleicht

ist dasselbe ein Gemisch aus Phenylxylyläthan mit einer H-reicheren Verb. Der außer dem Öl zurückbleibende feste harzige Körper verdankt seine Bildung zum Teil dem Thioxen, dürfte jedoch auch m-Styrol enthalten.

Wertvoller noch ist die Reinigung des **Rohcumols**, der von 150—190° sd. Steinkohlenteeröle. Hier wird die Gesamtmenge von Inden u. Cumaron u. der Homologen des Thiophens durch Behandlung mit 3% $AlCl_3$ glatt beseitigt. — Aus den Verss. Vfs. folgt, dafs sich ganz allgemein die Einw. von $AlCl_3$ auf Gemenge gesättigter, ungesättigter u. geschwefelter KW-stoffe so regeln läfst, dafs die ungesättigten KW-stoffe und die S-Verbb. entfernt werden. Es steht zu erwarten, dafs sich diese bequeme Rk. für die Analyse von Erdöldestillation etc. vorteilhaft verwenden läfst.

Über die Theorie der Erdölbildung. Bekanntlich überwiegt jetzt die Anschauung, dafs das Erdöl ein Druckdestillat animalischer Fette darstellt. Die experimentelle Stütze dieser Ansichten lieferte C. ENGLER. Ein Drittel der KW-stoffe der niedrig sd. Druckdestillate ENGLER's (**94**. I. 127) bestand aus ungesättigten KW-stoffen, ähnlich wie bei dem Verlauf der indifferenten Anteile des Braunkohlenteers und Schieferteers. Ein solcher Gehalt an ungesättigten KW-stoffen ist in den entsprechenden sd. Anteilen des Erdöles nie bemerkt worden. Hiernach ist ENGLER's Druckdestillat noch nicht als „synthetisches Erdöl" zu erachten, wie wohl zuzugeben ist, dafs der Bildungsverlauf des Erdöles in der Natur jedenfalls der ENGLER'schen Druckdestillation analog war. Die Prodd. letzterer sind als die primären Prodd. des natürlichen Prozesses zu betrachten, aus denen sich als sekundäre Prodd. im Laufe der geologischen Entw. unsere heutigen Erdöle bildeten. Besafs das ENGLER'sche Druckdestillat aus Fischthran in der That eine ähnliche Zus., wie der Schieferteer, so müfsten sich aus ersterem durch $AlCl_3$ reichliche Mengen von Schmierölen darstellen lassen. 110 ccm ENGLER'schen Druckdestillats, K. 100—120°, ergaben nach Einw. von $AlCl_3$ 67 ccm gesättigter KW-stoffe, und im Rückstand blieb ein viskoses Öl, dessen Hauptmenge K_{15}. 190—200° zeigte und bei der Elementaranalyse die nämliche Zus. ergab, wie das aus der Fraktion 100—110° aus Braunkohlenteer dargestellte Schmieröl. Ähnliche Zus. zeigen auch die über 200° sd. Anteile verschiedener Erdölsorten nach ENGLER und JEZIORANSKI (**95**. II. 1055). Hiernach liegt die Vorstellung nahe, dafs auch die natürliche Bildung des Erdöles aus Fett in zwei Stadien verlief, deren erstes von ENGLER künstlich nachgeahmt wurde, und deren zweites in analoger Weise verlief, wie die vom Vf. beschriebene Einw. des $AlCl_3$. Der sekundäre Prozefs ist vermutlich sehr langsam verlaufen und hat in der Regel nicht zur vollständigen Entfernung der Äthylene geführt. Bisher konnte man sich die Bildung der Naphten haltigen Erdöle nicht erklären. Vf. und GÄRTNER haben jedoch in den Braunkohlenteeren Naphtene nachgewiesen, und NEFGEN hat Naphtene in dem schottischen Schieferteer festgestellt, so dafs es aufser Zweifel steht, dafs es bituminöse Stoffe giebt, die bei der trockenen Dest. Naphtene liefern. (Z. Angew. Ch. **1896**. 318—21. Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

E. G. Love, *Der Einflufs der Kompression von Leuchtgas auf seine Leuchtkraft.* Bei der Kompression von Leuchtgas für die Beleuchtung der Eisenbahnwagen werden Bzl. u. andere KW-stoffe verflüssigt, bleiben als Fll. in dem Kompressor u. werden nicht in die unter den Waggons angebrachten Cylinder übergeführt. Hierdurch wird die Leuchtkraft des Gases erheblich vermindert. Bei dem durch trockene Destillation von Petroleum hergestellten Ölgas beruht die Leuchtkraft in geringerem Grade auf der Ggw. von leicht komprimierbaren Gasen, u. deshalb ist der Verlust an Leuchtkraft beim Komprimieren kleiner. Nach PINTSCH verliert das Ölgas bei Kompression auf 5 Atmosphären 2,4%, bei 10 Atmosphären 7,4%, bei 15 Atmosphären 16,3% u. bei 20 Atmosphären 21,5%. Nach einem Vers. des Vf.'s verliert ein aus Steinkohlen gewonnenes Leuchtgas von 16 Kerzen Lichtstärke bei der Kompression auf 16 Atm.

unter Entfernung der verflüssigten Stoffe 32% seiner Leuchtkraft. Zahlreiche V... wurden an carburiertem Wassergas von etwa 18 Kerzen Leuchtkraft ang... Hierbei betrug der Verlust an Leuchtkraft bis 50%, wenn die verflüssigten St... aus dem Cylinder entfernt wurden. Bleiben die verflüssigten Stoffe in dem Cyli... aus dem das Gas ausströmt, so verdampfen sie allmählich beim Nachlassen ... Druckes, u. die Leuchtkraft, die zuerst um 33% niedriger ist, als die ursprüngl... steigt auf den Ausgangswert. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 339—40. 30/5. New-Y... Section. [20/4.*].) Bodländer.

G. Trouvé, *Über die Beleuchtung mit Acetylen*. Die vom Vf. vorgezeigten u... im Original abgebildeten Apparate sind einerseits Tischlampen, in denen durch Ei... tauchen von Calciumcarbid in W. Acetylen erzeugt und in der Lampe gleich v... brannt werden. Zwischen dem Gaserzeuger und dem Brenner ist ein geeign... Kondensator angebracht. Die Flamme, welche eine Leuchtkraft von 5 Kerzen h... zeigt ein glänzend weißes, beständiges u. ruhiges Licht. Andererseits hat Vf. d... Vereinigung von mehreren Gaserzeugern mit einem oder mehreren Gasometern ... feststehende Acetylengaserzeuger konstruiert, welche intermittierend funktionieren, ... daß das Gas vor der Anwendung Zeit hat, seine Feuchtigkeit zu verlieren und ... abzukühlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1338—42. [8/6*.].) Hess.

J. v. Schroeder und **W. Schmitz-Dumont**, *Beiträge zur Kenntnis der ch... schen Natur der „Äscher"*. Es werden einige chemische Unterss. über die Äsch... d. h. die zum Enthaaren der Häute von den Gerbern benutzten in erster Linie, ... ausschließlich chemisch wirkenden Mittel mitgeteilt. Untersuchung eines alt... Kalkäschers (Fauläschers). Dieselbe sollte entscheiden, ob durch das Alte... bezw. durch die Fäulnisprozesse des Äschers Körper entstehen, welche die Wirk... des Äschers günstig beeinflussen. Die hierzu vorläufig ausgeführte analytische B... stimmung der in einem alten Kalkäscher vorhandenen organischen u. anorganisch... Körper ergab keine ausreichende Grundlage zur Beantwortung der Frage. Es schein... danach außer $Ca(OH)_2$ nur NH_3 und Amine, abgesehen von Bakterien auf die Hä... zu wirken. — Untersuchung über den Schwefelnatriumäscher und di... Schwefelnatriumschwöde. Die Analyse dieser nach den in der Praxis üblich... Vorschriften hergestellten Enthaarungsmitteln zeigte, daß eine Umsetzung zwisch... $CaO + Na_2S + H_2O$ zu $CaS + 2NaOH$ nicht eintritt; CaO und Na_2S üben ... ihre spezifische Wirkung auf die Haut aus, dabei wird durch den Überschuß ... CaO eine Zers. des Na_2S durch CO_2 verhütet. — Untersuchung über Arse... äscher und Arsenschwöde. Dieselbe stellte zunächst die Umsetzung zwisch... den hier zur Wirkung auf die Häute gebrachten Materialien, Kalk u. rotem Arse... klar. Der rote Arsenik des Handels, ein Gemisch von As_2S_2 u. As_2S_3 in wechsel... dem Verhältnis, mit überschüssigem CaO und W. zusammengebracht, setzt sich ... nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad 3As_2S_2 + 9CaO + 3H_2O = 2Ca_3[AsO_3]_2 + 3Ca(SH)_2 + 2As.$$
$$\text{II.}\quad 2As_2S_3 + 9CaO + 3H_2O = 2Ca_3(AsO_3)_2 + 3Ca(SH)_2.$$

Durch eine Nebenwirkung des $Ca(SH)_2$ auf den Arsenik wurde in die bei dies... Prozeß entstandene Fl. eine kleine Menge As aufgenommen, wahrscheinlich ... $CaAs_2S_4$, da arsenigsaures Ca sich bei Ggw. von überschüssigem CaO als unl. in W... erwies. Wie die hieran angeschlossene Analyse eines drei Wochen in Gebrauch g... wesenen Arsenäschers zeigte, wird durch die infolge von Fäulnis mit der Zeit in d... Äscherlauge auftretenden Zersetzungsprodd. der tierischen Haut, NH_3, Amine et... keine merkliche Menge As in Lsg. gebracht, obwohl der unl. Bodensatz reichlich... arsenigsaures Ca enthielt. Da vielfach für sulfarsenigsaures Ca eine enthaarend... Wirkung auf die Häute behauptet wird, so wurde dies Verhalten einer Lsg. v...

$CaAs_2S_4$ auf behaarte tierische Haut geprüft. Eine enthaarende Wirkung trat nur dann ein, wenn unter dem Einfluß der Luft $CaAs_2S_4$ zers. wurde in $Ca(SH)_2$ u. ein saures, sich abscheidendes Sulfarsenit. Das sulfarsenigsaure Ca selbst wirkt demnach nicht enthaarend, u. die wirkenden Faktoren des Arsenäschers sowie der Arsenschwöde sind nur $Ca(SH)_2$ und $Ca(OH)_2$. (Dingl. Pol. J. **300**. 161—68. Chem. Lab. Forstakademie Tharandt.) Schmitz-Dumont.

Patente.

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung von Kupferhämol.* Eine Blutlsg. wird mit einer neutralen verd. Lsg. eines Kupfersalzes oder eines Kupferalkalidoppelsalzes bei einer 0° nicht erheblich übersteigenden niederen Temperatur gefällt. Das Präparat soll als mildes Kupferpräparat medizinische Anwendung finden. (Patentbl. **17**. 307. DRP. 86146. 14/6. 94. — I. Zus.-Pat. zu 83532. 14/6. 94.; vgl. C. **96**. I. 80.)

E. Merck. Darmstadt, *Darstellung von Quecksilberhämol.* Eine mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Blutlsg. wird mit einer verd. Lsg. von Quecksilberjodid und Jodkalium in W. bei einer 0° nicht erheblich übersteigenden niederen Temperatur gefällt. Das Präparat zeigt die charakteristischen Wirkungen des Quecksilbers, ohne die unangenehmen Wirkungen der Metallsalze im allgemeinen, wie Koagulation der Eiweißstoffe etc., zu äußern, und soll daher als mildes Quecksilberpräparat medizinische Anwendung finden. (Patentbl. **17**. 307. DRP. 86147. 25/12. 94. — II. Zus.-Pat. zu 83532. 14/6. 94.; vgl. C. **96**. I. 80. u. I. Zus.-Pat. zu 86146 vorstehend.)

E. Merck, Darmstadt, *Herstellung einer Verbindung aus Aloïn und Formaldehyd.* Versetzt man eine Lsg. Aloïn u. Formaldehyd mit einem Kondensationsmittel, z. B. konz. Schwefels., so scheidet sich eine neue Verb. als gelber, voluminöser, amorpher Nd. ab, der in W., organischen Lösungsmitteln, Ammoniak, kohlensaurem Alkali nicht, wohl aber wie Aloïn in Natronlauge l. ist. Aus dieser Lsg., welche sich beim Erhitzen rotgelb färbt, wird das Kondensationsprod. durch SS. wieder abgeschieden. Nach den Elementaranalysen scheint es gemäß folgender Gleichung zu entstehen:

$$C_{17}H_{18}O_7 + HCOH = CH_2:C_{17}H_{16}O_7 + H_2O.$$

Die neue Verb. soll zu Arzneizwecken Anwendung finden, da sie erhebliche Vorzüge vor dem Aloïn besitzt, indem sie infolge ihrer Schwerlöslichkeit anhaltender wirkt und nicht den intensiv bitteren Geschmack des Aloïns besitzt. (Patentbl. **17**. 361. DRP. 86449. 27/6. 95.)

Ch. H. Thompson, Eastcliff, *Herstellung eines Düngemittels für Pflanzen.* Etwa 10 Tle. Ruß, 10 Tle. Knochenmehl und 10 Tle. gebrannter Gips (oder deren Ersatzmittel) werden miteinander gemischt und in eine kochende Lsg. von Phosphors. gebracht, worauf Torfmoos oder ein anderes Fasermaterial zugesetzt und 20—30 Min. gekocht wird. Die getränkte M. wird ausgepreßt und dann durch Liegenlassen teilweise in Gärung gebracht. Dieses faserige Düngemittel soll als Ersatz der bisher zur Aufnahme von Pflanzen bestimmten Erde dienen. (Patentbl. **17**. 396. DRP. 86715. 11/12. 94.)

E. Jacobsen, Berlin, *Darstellung von Nitriten.* Nitrate werden mit fein verteiltem Metallcarbid erhitzt:

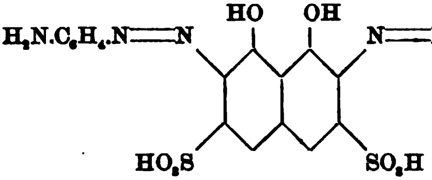
$$CaC_2 + 5KNO_3 = CaCO_3 + 5KNO_2 + CO_2.$$

(Patentbl. **17**. 338. DRP. 86524. 24/3. 95.)

Offene Handelsgesellschaft in Firma H. & W. Pataky, Berlin, *Gewinnung von Ammoniak und Alkalicarbonat aus Abfallaugen.* Die nur wenig eingedickte Lauge, speziell die bei der Melasseverarbeitung resultierende braune Ablauge, wird mit schwach geglühter Thonerde vermischt und die Mischung bis zur schwachen Rot-

glut erhitzt, wobei aus den entweichenden Gasen das Ammoniak in bekannter W abgeschieden wird. Der Retortenrückstand wird ausgelaugt und die in Lösung gangenen, ev. durch fraktionierte Krystallisation vorher getrennten Alkalialumi mittels Kohlens. zersetzt; der unl. Rückstand kann nach Trocknen und schwach Glühen zur Behandlung neuer Mengen Abfalllauge bis zur Erschöpfung der Th erde verwertet werden. (Patentbl. 17. 356. DRP. 86 400 1/7. 94.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung direkt färb Polyazofarbstoffe aus primären Diazofarbstoffen.* Farbstoffe von ähnlichen wertvoll Eigenschaften, wie diejenigen des Hauptpatentes erhält man, wenn man ausgeht der Tetrazoverbindung der Substanz folgender Konstitution:



und diese mit 2 Mol. Toluylendiamin, bezw. β-Naphtol kuppelt. Die so erhalt Farbstoffe erzeugen auf ungebeizter Baumwolle im Salz- oder Seifenbade int grünlich-schwarze Töne von bemerkenswerter Echtheit. (Patentbl. 17. 349. D 86 199. 23/3. 95. — Zus.-Pat. zu 84 390. 21/2. 95.; vgl. C. 96. I. 464.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung substan Disazofarbstoffe aus β_1-β_2-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure.* Durch Erhitzen Amidonaphtolsulfosäure R des Patentes Nr. 53 076 mit Ammoniak und darauf gendes Verschmelzen mit Alkali entsteht eine β_1-β_2-Diamidonaphtalin-α_4-naphtol sulfosäure. Diese S. vermag sich mit Tetrazoverbb. glatt zu vereinigen; je nach man in alk. oder in saurer Lsg. kombiniert, entstehen Farbstoffe von verschied Nüance. Dieselben sind sämtlich ausgezeichnet durch eine außerordentliche Int sität, sowie durch hervorragende Echtheit. Auffallenderweise besitzen diese Farb im allgemeinen mehr den Charakter von Naphtolsulfosäurefarbstoffen u. stehen letzteren sogar näher, als den entsprechenden Amidonaphtolsulfosäurenabkömmlin Mittels der vorgenannten Säure lassen sich nun sowohl einfache wie gemischte F stoffe herstellen. Die Nüance der Färbungen ist meist violett bis blau. (Patentbl. 349. DRP. 86 200. 14/4. 95.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung eines prim Disazofarbstoffes aus p-Phenylendiamin und α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_3-disulfos* Nach dem Verf. des Hauptpatentes erhält man einen wertvollen neuen Farbs wenn man das aus 2 Mol. p-Nitranilin u. 1 Mol. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_3-disul (Patent Nr. 80 741), im englischen Patent Nr. 515/94 angegeben, erhaltene Prod mittels Schwefelalkalien reduziert, bezw. das aus der gleichen Amidonaphtolsulfo 2 Mol. Acet-p-phenylendiamin gebildeten Produkt verseift. Der auf die eine andere Weise dargestellte Farbstoff zeichnet sich von dem in der Patentsc Nr. 84 145 beschriebenen durch erhöhte Affinität und durch tiefere, mehr grün schwarze Nüance aus. (Patentbl. 17. 400. DRP. 86 814. 16/6. 95.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung violetter Azofarbstoffe.* Das m-Dinitranilin, ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$), ver sich mit den alkylierten m-Amidobenzolsulfosäuren zu wertvollen Azofarbst welche bei guter Löslichkeit ein Egalisierungs- und Durchfärbevermögen zeigen, es nur den besten Farbstoffen dieser Art, wie Echtgelb, Azokarmin etc., eigen wie es speziell bei Vertretern der Azofarben nur vereinzelt angetroffen wird. dies sind sie bei tadelloser Alkaliechtheit in bezug auf Lichtechtheit anderen bekannten und in Frage kommenden Farbstoffen, wie Säureviolett und -blau, überlegen. (Patentbl. 17. 308. DRP. 86 071. 25/3. 94.)

Schluß der Redaktion: den 7. Juli 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 5. 29. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. H. Perkin, *Über das magnetische Drehungsvermögen, insbesondere von aromatischen Verbindungen.* Nach einer Beschreibung der Apparate zur Messung der magnetischen Drehungen und des D. bei Temperaturen bis über 100°, berichtet der Vf. über Bestimmungen des magnetischen Drehungsvermögens an Gemischen. Ist das Drehungsvermögen der Komponenten ein sehr verschiedenes, so ist die Drehung kleiner als die berechnete; das tritt am stärksten an Gemischen aus CS_2 u. Äthylnitrat hervor. Bei der Steigerung der Temperatur nimmt nur das magnetische Drehungsvermögen des W. etwas zu, das aller übrigen untersuchten Substanzen nimmt ab. — Es besteht ein sehr grofser Unterschied im magnetischen Drehungsvermögen von Verbb. der aromatischen u. der Fettreihe. In vielen Fällen verhalten sich Stoffe wie Doppelmoleküle, indem man das Drehungsvermögen aus dem der Fettgruppen und der aromatischen Gruppen berechnen kann. Dies tritt namentlich hervor, wenn zwischen den beiden Gruppen sich eine Carboxylgruppe befindet. Sehr wesentlich ist der Einflufs substituierender Gruppen der Halogenatome auf den aromatischen Kern. Elektronegative Substituenten, namentlich Fluor u. die Nitrogruppe, aber auch Chlor u. die Carboxylgruppe verringern den Einflufs der Kerne, während die Alkyle, die Amidogruppe und ihre Derivate den Einflufs der Kerne wesentlich verstärken. Es ist möglich, dafs die geringe magnetische Drehung der Nitroverbb. zum Teil darauf zurückzuführen ist, dafs sie viel Sauerstoff enthalten. Dieser ist vielleicht, ebenso wie im freien Zustande, paramagnetisch, würde also für sich eine negative Drehung ergeben. Die trotz der starken magnetischen Drehung von Schwefel und Phosphor sehr geringe magnetische Drehung der Schwefels. und Phosphorsäure würde durch eine solche Deutung verständlich werden. Vielleicht ist auch Fluor paramagnetisch.

Der Einflufs der aromatischen Kerne auf die magnetische Drehung ist ein sehr wechselnder; er nimmt zu, je mehr zwei aromatische Kerne sich nähern, und ist am stärksten im Diphenyl. Auch die Vereinigung des Benzolkernes mit der Gruppe —C═C— ist von grofsem Einfl. u. dies tritt namentlich beim Stilben hervor. Hier ist der Einfl. der Gruppe —C═C— zehnmal so grofs, als in aliphatischen Verbb. Es läfst sich demnach dem Phenylrest oder dem Naphtylrest in KW-stoffen oder anderen Verbb. kein bestimmtes Drehungsvermögen zuschreiben. Ebenso wenig läfst sich ein bestimmter Wert für das Drehungsvermögen der direkt mit dem Kern verbundenen Gruppen berechnen. So erhöht die NH_2-Gruppe bei ihrem Eintritt in ein Paraffin dessen magnetische Drehung um 0,971, dagegen die des Benzols um 4,792, und des Naphtalins beim Eintritt in die α-Stellung um 12,353. Diese grofsen Schwankungen des Wertes einer Gruppe finden nur bei cyklischen Verbb. statt. Im Naphtalin werden beide Kerne gleichmäfsig durch den Eintritt einer Nitro- oder Amidogruppe beeinflufst; dies deutet darauf, dafs eine Art induzierenden Einflusses von einem Kohlenstoffatom sich auf alle anderen erstreckt. Man kann annehmen, dafs der Einflufs einer Gruppe auf eine aromatische Verb. angenähert gleich ist dem Einflufs auf eine aliphatische Verb., multipliziert mit der Anzahl der Kohlenstoffatome des Kernes. So ist der Unterschied zwischen der Drehung des Anilins und des Bzl.

fast sechsmal, der zwischen der Drehung der Naphtylamine u. des Naphtalins 10 bis 12 mal so grofs, als der Unterschied zwischen einer aliphatischen Verb. und dem entsprechenden KW-stoff. Im Diphenylamin, in welchem zwei Kerne durch eine NH-Gruppe zusammengehalten werden, erstreckt sich der Einflufs der Gruppe auf beide Kerne, da er doppelt so grofs als der Einflufs der NH_2-Gruppe im Anilin ist. Man mufs deshalb das hohe magnetische Drehungsvermögen dieser Verb. hauptsächlich auf den physikalischen Zustand des Moleküls zurückführen und kann es nicht als additive Eigenschaft aus den Drehungen der Atome ableiten.

Wiewohl bei den aliphatischen Verbb. die konstitutionellen Einflüsse weit mehr zurücktreten als bei den aromatischen oder ungesättigten Verbb., mufs auch bei den Verbb. der Fettreihe für jede homologe Reihe eine besondere Reihenkonstante eingeführt werden, wenn man die Drehungen der einzelnen Glieder der Reihen berechnen will. Auch hier darf nicht angenommen werden, dafs sich das Drehungsvermögen der Elemente ändert, sondern dafs das Drehungsvermögen durch den von den Lagerungsverhältnissen abhängigen physikalischen Zustand des Moleküls beeinflufst wird. Die gesättigten Paraffine, Mono- und Polyhydroxyverbb. haben höhere spezifische Drehungen, als die entsprechenden Aldehyde, SS. und Säureester. Es findet eine Zunahme der magnetischen Drehungen statt, wenn man von den gesättigten Verbb. mit offenen Ketten zu den gesättigten Verbb. mit geschlossenen Ketten, von diesen zu den ungesättigten Verbb. mit offenen Ketten und von diesen zu den ungesättigten Verbb. mit geschlossenen Ketten übergeht. Dies beweist, dafs man nicht den einzelnen Elementen bestimmte Werte der magnetischen Drehung zuschreiben darf, sondern dafs die letztere wesentlich mit der Lagerung schwankt. Trotzdem ist es zur praktischen Verwertung der Resultate für die Lösung von Konstitutionsfragen von Wichtigkeit, aus den gesättigten Verbb. mit offener Kette Mittelwerte für die magnetischen Drehungen der einzelnen Elemente abzuleiten und die daraus berechneten Werte für die magnetische Drehung einer Verb. mit den beobachteten zu vergleichen. In den gewöhnlichen gesättigten Verbb. wird der Einflufs der magnetischen Drehungen der einzelnen Elemente am wenigsten durch konstitutive Einflüsse verdunkelt. (London Chem Soc. [4/6*.]; Chem. News **73**. 301—2. 20/6.)

BODLÄNDER.

M. Carey Lea, *Über Farbenbeziehungen von Atomen, Ionen und Molekülen.* Teil II. (Forts. von **95**. II. 6. 276.) Gefärbte anorganische Verbb., die aus farblosen Ionen bestehen, geben farblose Lsgg.; dies wird an mehreren Beispielen, z. B. dem der Alkalisulfide, des Merkurijodids etc., gezeigt. Diese Thatsache betrachtet der Vf. als einen Beweis für die „Ionentheorie". Bei der Vereinigung von gefärbten oder farblosen Ionen bilden sich die mannigfachsten Farben. Schwarze Ionen sind nicht bekannt. Eine Beziehung zwischen der Farbe eines Elementes u. seiner Ionen läfst sich nicht feststellen. — Gegen die von OSTWALD aufgestellte Theorie der meisten sauren Indikatoren, nach der dieselben in saurer Lsg. nicht dissociiert und deshalb farblos oder anders gefärbt sind als die Ionen, die sich nur in der Lsg. der Alkaliverbb. der Säureindikatoren durch deren Dissociation bilden, erhebt der Vf. mehrere Einwendungen. Auch in den verdünntesten neutralen oder sauren Lsgg. wird Lackmus nicht blau, Phenolphtaleïn nicht rot, wiewohl doch bei der Verdünnung eine Dissociation auch der schwächsten SS. eintreten mufs. Andererseits sind die Alkaliverbb. der Indikatoren auch im festen, wasserfreien Zustande, in welchem keine Dissociation erfolgen kann, ebenso gefärbt, wie in ihren verdünntesten wss. Lsgg., und auch die Silberverb. des Phenolphtaleïns, welche in W. unl. ist, hat die nämliche Farbe wie die alk. Lsgg. von Phenolphtaleïn. Der Vf. nimmt an, dafs bei der Bildung der Alkaliverbb. der sauren Indikatoren eine Umlagerung stattfindet, so dafs die Ionen der Salze anders gefärbt sind, als die Ionen der sauren Indikatoren. — Die vom Vf. vorgenommene Absonderung der Elemente, welche farblose

Ionen geben, von denen, die nur gefärbte Ionen liefern, führt zu einer nteilung der Elemente, die mit denjenigen übereinstimmt, welche neuerdings von HOMSEN (95. II. 341. 429. 884) und von LECOQ DE BOISBAUDRAN (95. II. 79) n ganz anderen Gesichtspunkten aus aufgestellt worden sind. Die Unmöglichkeit, rgon u. Helium in das periodische System von MENDELEJEFF passend einzuordne spricht gegen die Zweckmäßsigkeit jenes Systems. — Der Vf. macht Einwendung gegen die Annahme, daß die Ionen in verd. Lsgg. ganz unabhängig voneinand seien, und schließt sich dabei im wesentlichen an FITZGERALD an. Bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff bleibe eine mit Salzs. versetzte Lsg. von Eisenchlorid farbl., obwohl doch so viel Chlor in der Lsg. sei, daß das Eisen in gefärbtes Eisenchlorid übergehen könnte. Dies beweise, daß das Chlor des Chlorwasserstoffs in der Lsg. nicht ganz unabhängig von dem Wasserstoff sei. (Der Einwand steht auf keiner höheren Stufe als die Frage, weshalb aus einer Lösung von Chlorwasserstoff der Wasserstoff nicht gasförmig entweiche. Die zweiwertigen Ferroionen können nicht in Ferriionen übergehen, weil die Haftintensität der dritten elektrischen Ladung am Eisen geringer ist, als die der Ladung der Wasserstoffionen. Der Ref.) (Chem. News 73. 260—62. 271—72. 5/6. 12/6.) BODLÄNDER.

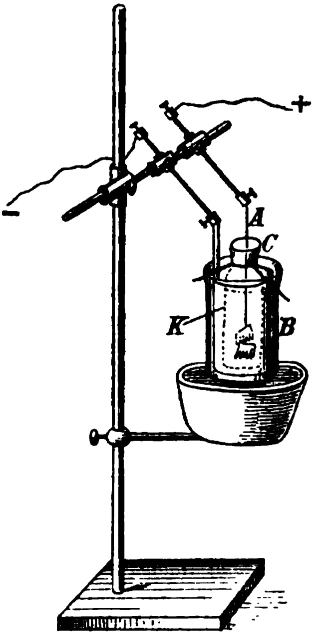


Fig. 27.

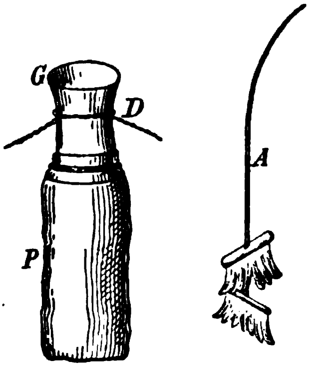


Fig. 28.

Hans Hofer, *Über elektrolytische Vorlesungsexperimente.* Vf. hebt als einen Mangel hervor, daß bei der Beschreibung von elektrolytischen Experimenten meist die für das Gelingen des Vers. so wichtigen Daten über Stromstärke, Elektrodenoberfläche etc. vermißt werden. Das gilt besonders von gewissen instruktiven Vorlesungsexperimenten. — Als Meßapparat zur Feststellung der Stromstärke eignet sich am meisten das KOHLRAUSCH'sche Federgalvanometer, von dem zwei Exemplare 0—2 u. 0—20 A. vorrätig sein sollen. Als Stromquelle sind Akkumulatoren zu empfehlen, und zwar kommt man für die meisten Zwecke mit einer Batterie von 5 Zellen aus, die bei Hintereinanderschaltung etwa 10 V. liefern. Die Entladestromstärke soll

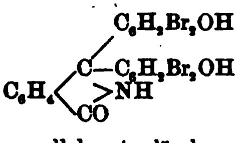
mindestens 15—20 A. betragen. Die Regulierung der Stromstärke geschieht durch Einschaltung von Widerständen oder durch Änderung der Primärspannung.

Chlorstickstoff. Für die Darstellung von Chlorstickstoff als Vorlesungsexperiment durch Elektrolyse von Salmiaklsg., empfiehlt Vf. den in Fig. 27 dargestellten App. In dem auf einem Wasserbade stehenden Becherglase *B* befindet sich in der Salmiaklösung die aus einem cylindrisch aufgebogenem Bleiblech bestehende Kathode *K*. Von dieser ist durch ein Diaphragma, Fig. 28, die Anode *A* getrennt. Dieselbe besteht aus einem Platinblech, das an einem 1,2 mm starken Platindraht befestigt ist und durch Einschneiden und Aufkräuseln eine möglichst ungleichmäfsige Oberfläche erhalten hat. Um dem sich an dem Platinblech entwickelnden Chlor möglichst Gelegenheit zu geben, mit dem Chlorammonium zu reagieren, soll das Blech bis auf den Boden des Gefäfses in die Fl. tauchen. Das Diaphragma wird aus einem beiderseitig offenen Glascylinder *G* hergestellt, indem man an denselben einen längeren Pergamentschlauch *P* festbindet. Derselbe hat den Zweck, die stürmische Wasserstoffentwicklung von der Anode abzuhalten. Um das Diaphragma in seiner Lage festzuhalten, sind am Glascylinder 3 Drahtstützen *D* angebracht, die auf den Rand des Becherglases zu liegen kommen. Die Terpentinölschicht wird natürlich auf den vom Glascylinder abgeschlossenen Teil der Salmiaklsg. gebracht. Das Becherglas *B* hatte eine Weite von $9^1/_2$ cm, eine Höhe von 14 cm und einen Inhalt von etwa 750 ccm. Die Bleikathode mit einem Umfange von 26 cm besafs eine Höhe von 11 cm. Bis zu dieser Höhe stand auch die Salmiaklsg. Der Glascylinder *G* besafs eine innere Weite von 6 cm und eine Höhe von 10 cm, das Platinanodenblech eine Gröfse von 2,6 × 5,2 cm oder 27,04 qcm Oberfläche.

Was den Einflufs der Temperatur der Salmiaklsg. betrifft, so liegt das Optimum bei 30°. Eine bei 35° gesättigte Lösung hat die geeignetste Konzentration. Die günstigste Stromstärke betrug 10—12 A., entsprechend einer Stromdichte ND_{100}. = 35–45 A. Die Klemmenspannung betrug 7—8 V., so dafs also zur Ausführung dieses Vers. vier hintereinander geschaltete Akkumulatorenzellen genügen. Sofort nach Stromschlufs treten pelotonfeuerähnlich die Detonationen des Chlorstickstoffs ein und nur selten kommt es vor, dafs sich die Terpentinölschicht entzündet. Der Versuch soll nicht zu lange fortgesetzt werden, weil gröfsere, am Boden sich ansammelnde Chlorstickstoffmengen leicht gefährliche Explosionen hervorrufen können; aufserdem wird durch Temperaturerhöhung der Lsg. die Schönheit der Erscheinung bald herabgemindert. (Chem.-Ztg. **20**. 478—79. 17/6.) Meyer.

Organische Chemie.

G. La Valle, *Über die Krystallform des Tetrabromimidophenolphtaleïns* (dargestellt von Errera und Gasparini, **24**. I. 732).



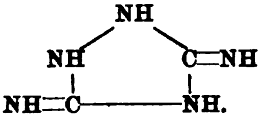
Krystallisiert aus A., F. 310°. Sehr kleine, scheinbar rhombische (?) Krystalle ({110}, {101}, {011}. U. Mikr. im allgemeinen nach (001) verlängerte, hexagonale Schnitte mit paralleler Auslöschung. (Z. Krystall. **26**. 195. Ref. Bartalini.) Hazard.

G. B. Negri, *Über die Krystallform des Granatolinjodomethylats* (dargestellt von Ciamician und Silber). $C_9H_{17}NO.CH_3J$. 1. Erhalten durch Destillation des Granatolinjodomethylats mit festem KOH und durch Einw. von Methyljodid, F. 304°, krystallisiert aus W., rhombisch, 0,9137 : 1 : 1,4007. Kleine, farblose, durchsichtige, nach (001) tafelige, nach (010) verlängerte, zu Stöcken vereinigte Krystalle mit (001), (110), (101). — 2. Erhalten durch Einw. von Methyljodid auf Granatolin, F. 307°,

krystallisiert aus W. Weiße und durchsichtige Lamellen, deren Winkel mit denen unter 1. nahezu übereinstimmen. (Z. Krystall. **26.** 196. Ref. Bartalini.) Hazard.

G. B. Negri, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen.* (Dargestellt von Angeli und Magnani, vergl. **94.** II. 27). 1. *Thioacetlaceton,* $(CH_3CO)_2CH.S.CH(COCH_3)_2$, krystallisiert aus Ä., F. 67—72°, rhombisch, 0,8412 : 1 : 1,7239. Kleine, farblose, durchsichtige, nach (100) prismatische Krystalle mit gut spiegelnden Flächen. Beobachtet (001), (011), (012), (101), (110). Keine Spaltbarkeit. Auf den Flächen der Zone (100) parallele Auslöschung. — 2. *Dithioacetlaceton,* $(CH_3CO)_2CH.S_2.CH(COCH_3)_2$, krystallisiert aus A., rhombisch, 0,9317 : 1 : 1,650. Nach (001) tafelige, nach (100) verlängerte, auf (001) parallel auslöschende Krystalle mit (001), (010), (101), (011). — 3. *Trithioacetylaceton,* $(CH_3CO)_2CH.S_3.CH(COCH_3)_2$, krystallisiert aus Benzol und Petroleumäther, F. 130°, rhombisch, 0,7062 : 1 : 1,6797. Gelbe, durchsichtige, nach (001) tafelige, nach (010) etwas verlängerte Krystalle mit gut spiegelnden Flächen. Beobachtet (001), (112), (110), (101), (100). — Nach dem Vf. sind die beiden ersten Verbb. isomorph, während die dritte ihnen morphotropisch analog ist. (Z. Krystall. **26.** 196—97. Ref. Bartalini.) Hazard.

G. B. Negri, *Über die Krystallform des Guanazols* (dargestellt von Pellizzari, vergl. **94.** II. 325). Krystallisiert aus W., F. 206°, monoklin, 4,2744 : 1 : 2,4297, ac = 88° 14,5′. Farblose, durchsichtige, nach (010) prismatische Krystalle mit vorherrschend (100), gut spiegelnden Flächen, ohne Spaltbarkeit. Beobachtet: (100), (001), (101), ($\bar{1}$11). Formel:



(Z. Krystall. **26.** 198—99. Ref. Bartalini.) Hazard.

G. B. Negri, *Über die Krystallform des Benzophloroglucintrimethyläthers oder synthetischen Methylhydrocotoins,* $C_6H_2(OCH_3)_3.CO.C_6H_5$ (dargestellt von Ciamician u. Silber). a. Krystallisiert aus A, F. 115°. Die Unters. der Winkel des natürlichen mit denen des synthetischen Methylhydrocotoins ergiebt eine sehr gute Übereinstimmung beider. — b. Aus alkoh. Lsgg. erhält man Krystalle einer anderen Modifikation, die übrigens auch im natürlichen Prod. gefunden, aber chemisch nicht analysiert wurden. F. 115°, rhombisch, 1,6371 : 1 : 0,5411. Kleine wasserhelle, glänzende, nach (100) tafelige, gut spiegelnde Krystalle mit (100), (120), (201). (Z. Krystall. **26.** 199—200. Ref. Bartalini.) Hazard.

G. B. Negri, *Über die Krystallform des Dihydrotrimethylchinolinjodhydrats,* $C_{11}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3O$ (dargestellt von Ciamician und Boeris, vergl. **94.** II. 785). Krystallisiert aus A. und W., F. 253°. 1. Durch Destillation dargestelltes Präparat. Rhombisch 1,3558 : 1 : 0,5984. Durchsichtige, gut spiegelnde Krystalle mit (210), (110), (101), (111), (121). Diejenigen aus A. sind prismatisch oder tafelig nach (210) und zeigen daneben nur (111); die aus W. sind tafelig nach (210) und nach (001) verlängert. Nach (100) herrscht fast vollkommene Spaltbarkeit. — 2. Für ein aus Methylketol dargestelltes Präparat wurde die Identität mit 1. durch die Winkelmessungen bestätigt. (Z. Krystall. **26.** 200. Ref. Bartalini.) Hazard.

G. La Valle, *Über die Krystallform des Campherylhydroxylamins,* $C_{10}H_{15}NO_2$ (dargestellt von Errera, vergl. **95.** I. 47). Krystallisiert aus W., F. 225—226°, rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch, 1,0472 : 1 : 0,5596. Bernsteingelbe, nach (001) prismatische Krystalle mit (110), (011) und (111). (Z. Krystall. **26.** 200—1. Ref. Bartalini.) Hazard.

G. Negri, *Über die Krystallform des α-Propylpyridinchloroplatinats.* Obwohl die von CIAMICIAN und SILBER aus Norgranatonin dargestellte Verb. ihrer Formel $(C_8H_{11})_2.H_2PtCl_6$ und Krystallform nach identisch ist mit der von LADENBURG, LELLMANN u. MÜLLER gewonnenen, so war doch F. 170°, statt 159—160° oder 172°. Krystallisiert aus W., monoklin, 1,0625 : 1 : 1,5368, ac = 87° 11′. Als neu für die Verb. beobachtete Vf. ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (001). (Z. Krystall. **26**. 2?. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

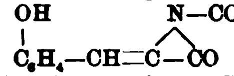
G. Boeris, *Krystallographische Untersuchung einiger neuer organischer Verbindungen.* 1. *Äthylnatriumacetylhyposulfonat*, dargestellt von PURGOTTI (**92**. II. 316), Formel I., monoklin, 0,7129 : 1 : 1,3645, ac = 76° 24′. Farblose, durchsichtige, glänzende, nach einiger Zeit weifs und matt werdende, nach (001) tafelige und nicht selten verzwillingte, sowie sehr vollkommen spaltbare Krystalle, mit auch noch vollkommener Spaltbarkeit nach (110) und (010), (001), (110) und (11$\bar{1}$). — 2. *Bariumacetylhyposulfonat*, dargestellt von PURGOTTI, Form. II., rhombisch, nach (001) hemimorph, 0,7279 : 1 : 0,5596. Schwach doppeltbrechende Krystalle, deren vorherrschendes (010) teils mit (011), (0$\bar{1}$1) und (00$\bar{1}$), teils mit (001), (00$\bar{1}$), (011), (0$\bar{1}\bar{1}$) und (110) kombiniert ist. (110) spiegelt in beiden Ausbildungsarten gut. — 3. *Monojodthymol*, $C_6HCH_3.OH.C_3H_7.J$, dargestellt von SCACCHI durch Einw. von Stickstoffjodid auf alko. Thymollsg. Krystallisiert aus A. u. PAe., F. 69°, monoklin, 3,6850 : 1 : 3,0114, ac = 61° 8′. Weifsliche, wenig durchsichtige, nach (010) verlängerte, nach (001) tafelige und vollkommen spaltbare Krystalle mit (100), (001), ($\bar{1}$01), ($\bar{2}$01) und (110), bei denen die Flächen der Zone (010) nach der Zonenaxe gestreift sind. — 4. *Dimetylfraxetin*, Formel III., dargestellt von KÖRNER und BIGINELLI, F. 103—104°, rhombisch, 0,4096 : 1 : 0,7045, gelbe, nach (001) tafelige, nach (100) verlängerte Krystalle, deren (011) und (111) gut spiegeln, während (032) matt und gerundet ist.

I.	II.	III.
$CH_2<{CO.OC_2H_5 \atop S.SO_2.Na}$	$CH_2<{CO.O \atop S.SO_2}>Ba.2H_2O$	$C_6H<\left\{{(OCH_3)_2 \atop OCH_3} \atop {CH = CH-CO \atop O}\right.$

(Z. Krystall. **26**. 202—4. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

E. Scacchi, *Krystallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen.* 1. *Jodderivate einfacher u. substituierter Imide*, dargestellt von A. PIUTTI. a. Derivat des Succinimids, $(C_4H_5NO_2):4(C_4H_5NO_2).J.KJ$, erhalten durch Einw. von J und KJ in Essigsäurelsg. auf Succinimid, monoklin, 0,9928 : 1 : 0,9828, a c = 74° 16′. Dunkel braunrote, durchscheinende, nach (001) tafelige Krystalle, an denen {001}, {110} u. {22$\bar{1}$} vorherrschen, u. nur {001} gut spiegelt. Glasglanz, muscheliger Bruch. — b. Derivat des p-Metoxyphenylsuccinimids, $(C_{11}H_{11}NO_3):2(C_{11}H_{11}NO_3)J_2.KJ$, erhalten durch Einw. von J u. KJ in Essigsäurelsg. auf p-Metoxyphenylsuccinimid, welches durch Einw. von Bernsteins. entweder auf Metacetin oder p-Amidophenetol dargestellt war. Beide Methoden liefern identische Krystalle, monoklin, 1,4247 : 1 : 0,9186, a c = 87° 4′. Schwarze, an dünnen Rändern rot durchscheinende Krystalle, an denen {110} und {011} vorherrschen, während {001} u. {011} gut spiegeln. Metall- bis Diamantglanz, muscheliger Bruch, vollkommene Spaltbarkeit nach (100), unvollkommene nach (001). — c. Derivat des p-Äthoxyphenylsuccinimids, $(C_{12}H_{13}NO_3):2(C_{12}H_{13}NO_3).J_2.KJ$, erhalten durch Einw. von J und KJ in Essigsäurelsg. auf p-Äthoxyphenylsuccinimid, welches durch Einw. von Bernsteins. entweder auf Phenacetin oder auf p-Phenetol dargestellt war. Beide Methoden liefern identische Krystalle. Rhombisch, 1,4532 : 1 : 0,8873. Schwarze, an dünnen Rändern braunrot durchscheinende, metall- bis diamantglänzende, muschelig brechende, nach (100) vollkommen

nach (001) unvollkommen spaltbare Krystalle, an denen {110} und {001} vorherrschen, u. {001}, {110} u {011} ziemlich gut spiegeln. — 2. *Weinsaures Alkaloid aus Lupinus albus* (dargestellt von SOLDAINI, vgl. **94.** II. 788). a. Saures weinsaures Alkaloid, ($C_{15}H_{24}N_2O$ inaktiv): $C_{15}H_{24}N_2O.C_4H_6O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Monoklin, hemimorph, 0,9157 : 1 : 1,043 25, a c = 82° 52′. Gelbliche, durchsichtige, an der Luft sich bräunende und matt werdende, nach (010) tafelige oder prismatische, glasglänzende, muschelig brechende Krystalle mit {010}, {012}, {210} vorherrschend, sowie {100}, {001}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{2}$12}. Von {210} sind nur die linken Flächen vorhanden, von {012} nur die rechten, während {$\bar{2}$12} und {010} alle Flächen darbieten. Die Flächen spiegeln im allgemeinen alle schlecht. — b. Saures weinsaures (zerfließliches) Alkaloid, ($C_{15}H_{24}N_2O$ rechtsdrehend) : $C_{15}H_{24}N_2O.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Triklin, hemiëdrisch, 1,0257 : 1 : 0,8160, b c = 89°, a c = 95° 13′, a b = 90° 39′. Farblose, glasglänzende, muschelig brechende Krystalle mit {100}, {120}, {3$\bar{2}$0}, {1$\bar{2}$0}, {302}, {102}, {$\bar{1}$02}, {1$\bar{1}$1}, {0$\bar{1}$1}, von denen {100} vorherrscht. Die linken Flächen sind im allgemeinen gerundet; ein Teil der Flächen ist eben und spiegelt gut, während die gegenüberliegenden Flächen uneben sind oder fehlen, woraus Vf. auf Hemiëdrie schließt. — 3. *α-Benzoyl-o-cumarlaktimid* (dargestellt von O. REBUFFAT, vergl. Rendic. Accad. Napoli [2.] **3.** 1889 u. Gaz. chim. ital. **19.** 49. 1889),



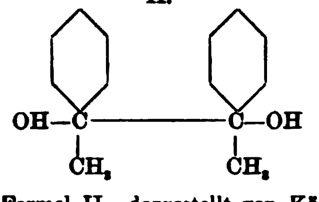
; triklin, 0,6437 : 1 : 1,3519; b c = 102° 6′, a c = 98° 50′, a b = 114° 16′. Goldgelbe oder citronengelbe Krystalle mit fettartigem Diamant- oder Glasglanz und muscheligen Bruch. Wenig vollkommene Spaltbarkeit nach (0$\bar{1}$1), unvollkommene nach (001). Starker Dichroismus. Zur Beobachtung kamen: {100}, {010}, {001}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {0$\bar{1}$1}, {$\bar{1}\bar{1}$2}. Zumeist liegen Zwillinge vor, u. zwar entweder Kontaktzwillinge mit der Zwillingsebene (0$\bar{1}$1) oder solche mit [111] als Zwillingsaxe und (0$\bar{1}$1) als Kontaktebene. (Z. Krystall. **26.** 206—11. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

C. **Riva**, *Über die Krystallform zweier organischer Verbindungen.* 1. *Normal-α-trimethylaminvaleriansäurejodid* oder *Jodid des Betains der normalen α-Aminvaleriansäure*, Formel I., dargestellt von MENOZZI u. PANTOLI (vergl. **93.** II. 1050). F. 181—182°. Monoklin, 1,4852 : 1 : 1,2459, ac = 80° 33′. Gelbliche, durchsichtige, zerfließliche Krystalle mit {100}, {310}, {110}, {001}, {$\bar{1}$01}, {011}, {211}, {$\bar{2}$11}. —

I.

$$C_4H_8 \begin{cases} N(CH_3)_3J \\ COOH \end{cases} \cdot 2H_2O$$

II.



2. *Acetophenonpinakon* oder *Methylphenylketon*, Formel II., dargestellt von KÖRNER, tetragonal (mimetisch), a : c = 1 : 1,4466. Die nach (100) vollkommen spaltbaren Krystalle sind entweder auf (010) aufgewachsen, mit vorherrschender {100} u. kleinem {001} oder sie sind auf (00$\bar{1}$) aufgewachsen mit vorherrschenden Flächen (111), (1$\bar{1}$1), ($\bar{1}$11), ($\bar{1}\bar{1}$1). (Z. Krystall. **26.** 217—19. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

Guntz, *Einwirkung von Lithium auf Kohlenwasserstoffe.* Lithium wirkt bei Rotglut auf Äthylen langsam unter Bildung von Lithiumcarbid und Lithiumwasserstoff ein. Acetylen wird bei Rotglut lebhaft absorbiert. Die Rk. findet nach der Gleichung:

$$C_2H_4 + 6Li = C_2Li_2 + 4LiH$$

statt. — Mit Methan ist die Absorption unter denselben Bedingungen gleichfalls sehr lebhaft, aber nicht vollständig. Es bildet sich kein Carbid C_2Li_2, denn bei Einw. von W. entsteht nicht Acetylen, sondern nur Wasserstoff. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 756. 20/6. [20/5.* Sektion Nancy].) Hesse.

Fonzes-Diacon, *Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Alkohole.* Äthylalkohol reduziert ebenso wie Glycerin (vgl. **95**. II. 676) Sublimat zu Calomel unter gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd. — Die Rk. ist energischer, wenn ein Hexaalkohol, z. B. Mannit, angewandt wird. Ein inniges Gemenge von Sublimat u. Mannit wird beim Erhitzen im Ölbade vor dem F. des Mannits vollkommen zersetzt, gegen 1.. verkohlt die M. vollkommen unter Bildung von Calomel. In Lsg. wirkt der Mannit auf Sublimat langsamer ein. Beim Kochen der Lsg. mit essigsaurem Phenylhydrazin wurde eine geringe Menge von gelben Krystallnadeln erhalten. Im Rohr auf 15.. erhitzt, verkohlt eine konz. Lsg. von Mannit unter Umwandlung des Sublimats in Calomel. Die passenden Bedingungen zur Isolierung der Mannitose wurden noch nicht gefunden, da die Rk. entweder zu energisch oder zu langsam verlief. Es scheint, daſs die Reduktion des Sublimats um so energischer ist, je reicher die Alkohole an Hydroxylen sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 762—63. 20/6.) Hesse.

Meslans u. **F. Girardet**, *Säurefluoride* (vgl. **96**. I. 592). Nach dem von Meslans angegebenen Verf. wurden *n-Butyrylfluorid*, D^{17}. 0,9450, K. 65°, u. *Isovalerylfluorid*, D^{18}. 0,9170, K. 82°, Geruch nach Baldrian, gewonnen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 757. 20/6. [20/5.* Sektion Nancy].) Hesse.

J. Zellner, *Zur Kenntnis der Rapinsäure.* Die Rkk. der von Reimer u. Will aus den flüssigen Fettss. des Rüböles isolierten Rapins., $C_{18}H_{34}O_3$, zeigen, daſs der dritte Sauerstoffatom weder als Hydroxyl-, noch als Keto-O vorhanden sein kann. Bei der zur Klärung der Natur dieses O ausgeführten Reduktion der Rapins. erhielt Vf. auffälligerweise Stearins., und als er nun von neuem die Zus. der Rapins. durch Analyse des sorgfältig gereinigten Zn-Salzes kontrollierte, kam er zu der mit den Eigenschaften der S. übereinstimmenden Formel $C_{18}H_{34}O_2$. (Monatshefte f. Chemie **16**. 309—13. 19/6. [15/5.] Lab. f. anal. Chem. Techn. Hochsch. Wien.) Schmitz-D.

Joseph Bertrand, *Über einige Fettketone mit hohem Molekulargewicht.* Vf. hat die Darstellungsmethode von Fettketonen mittels Einw. von Säurechloriden auf Zinkalkyle zur Gewinnung von Ketonen mit hohem Molekulargewicht angewandt. *Äthylpentadecylketon* entsteht bei Einw. einer äth. Lsg. von Palmitylchlorid (2 Mol.) auf Zinkäthyl, Fällen mit W., Waschen des Nd. mit verd. HCl u. Umkrystallisieren aus einem Gemenge von A. u. Ä. Die Rk. erfolgt in der Weise, daſs nach der Gleichung

$$C_{15}H_{31}C{<}^{O}_{Cl} + Zn{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5} = C_{15}H_{31}C{\lessgtr}^{OZnC_2H_5}_{\;C_2H_5\;Cl}$$

sich ein Additionsprod. bildet, welches bei Einw. eines zweiten Moleküls des Chlorids unter Bildung von Chlorzink u. des Ketons $C_{15}H_{31}.C{<}^{O}_{C_2H_5}$ zerfällt. Das *Äthylpentadecylketon (Oktodekanon-3)* krystallisiert in prismatischen Krystallen, F. 53°, K_{11}. 197,5°, unl. in W., zll. in A., sll. in Ä., Lg. Diese Verb. zeigt einen doppelten F., kurz nach der Destillation schmilzt sie bei 50,5°, später bei 53°. — Oxim, F. 44°, unzers. destillierbar, unl. in W., ll. in A. und Ä. — Mit Zinkpropyl wurde *Propylpentadecylketon* erhalten, weiſse Krystalle, F. 48° (frisch dest.) u. 50,5° (nach einiger Zeit oder nach Umkrystallisation), K_{11}. 211°. — Oxim, F. 28°. Beide Ketone geben bei der Oxydation mit Chroms. Pentadecyls., F. 51°. — Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf das Äthylketon entsteht ein flüssiges, unbeständiges Hydrazon, E. —10

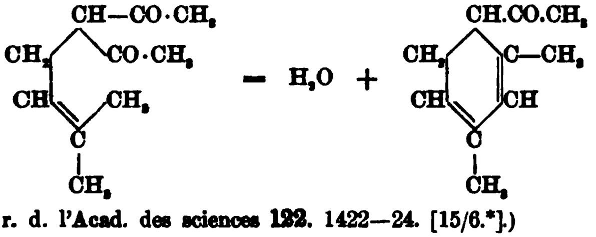
welches sich bei der Einw. von Sonnenstrahlen lebhaft zersetzt. Das Hydrazon des Propylketons ist noch unbeständiger. — Aus den Verss. schließt Vf., das die Gruppe COCl auch bei längeren Kohlenstoffketten noch mit Zinkalkylen reagieren wird, dafs aber die Derivate (Hydrazone) derartiger Ketone mit hohem Molekulargewicht, welche bei den beschriebenen Verbb. schon sehr unbeständig sind, bei noch höheren Verbb. sich nicht mehr bilden werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 764—68. 20/6. Lüttich. Univ.-Lab.) HESSE.

Ph. Barbier u. L. Bouveault, *Synthese des natürlichen Methylheptenons*. Durch Einw. des von IPATIEF neulich beschriebenen Amylenbromids, $(CH_3)_2.CBr—CH_2—CH_2Br$, auf 2 Mol. Natriumacetylaceton, welches in Ggw. von überschüssigem Acetylaceton in Ä. suspendiert ist, 24-stündiges Kochen der äth. Lsg., Verjagen des Ä. und mehrstündiges Erhitzen des Reaktionsprod. auf 150°, erhält man das *Isoamenylacetylaceton*, $\frac{CH_3}{CH_3}>C=CH—CH_2—CH<\frac{COCH_3}{COCH_3}$, farbloses Öl von mildem Geruch, K_{10}. 112 bis 115°. Dieses Diketon löst sich in konz. NaOH, dann krystallisiert das fast unl. Na-Salz aus. Beim Erhitzen löst sich das Salz wieder, u. der Geruch nach Methylheptenon wird bemerkbar:

$$\frac{CH_3}{CH_3}>C=CH—CH_2—CH<\frac{COCH_3}{COCH_3} + NaOH = C_2H_3NaO_2 + \frac{CH_3}{CH_3}>C=CH—CH_2—CH_2—CO—CH_3.$$

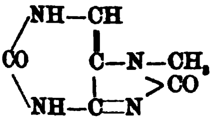
Das durch Wasserdampfdestillation gewonnene Methylheptenon hat K. 170—172°, giebt Semicarbazon, F. 133,5—134°, welches auch in der Löslichkeit mit dem Semicarbazon des natürlichen Methylheptenons übereinstimmt.

Die Zers. des Isoamenylacetylacetons giebt schlechte Ausbeute an Methylheptenon. Das Hauptprod. der Rk. ist ein Öl, K. 215—225°, welches die Zus. eines Gemenges des Ausgangsprod. $C_{10}H_{16}O_2$ mit dem Dehydratationsprod. $C_{10}H_{14}O$ besitzt. Letzteres konnte nur in Form des Semicarbazons, F. 192—193°, fast unl. in Ä., isoliert werden. Wahrscheinlich hat das Keton $C_{10}H_{14}O$ sich nach der Gleichung:



gebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1422—24. [15/6.*].) HESSE.

St. Bondzyński und R. Gottlieb, *Über die Konstitution des nach Caffeïn und Theobromin im Harne auftretenden Methylxanthins*. Vff. (**95**. II. 55) u. ALBANESE (**95**. II. 234) haben gezeigt, dafs nach Verfütterung von Caffeïn und Theobromin bei Hunden im Harne ein Methylxanthin auftritt. Dieses Methylxanthin lieferte beim Erhitzen mit Schwefels. (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. W.) auf 190—200° Sarkosin, das als Kupferverb. isoliert wurde. Deshalb besitzt das Methylxanthin die Konstitution:



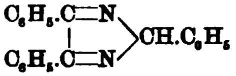
Dieses Methylxanthin besitzt den F. 341—342° (u. nicht, wie früher [**95**. II. 55] angegeben, 310°), ebenso wie das Heteroxanthin KRÜGER's u. SALOMON's (**96**. I. 120), mit dem es identisch ist. Das Heteroxanthin besitzt nur schwach basische Eigenschaften, sein Chlorhydrat konnte nicht rein erhalten werden, da es sehr leicht Salzs. abspaltet. Hingegen läfst sich das Sulfat aus der verd. schwefelsauren Lsg. durch A. in Nadeln fällen.

Durch W. wird es unter Ausscheidung des Methylxanthins in Flocken zersetzt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 385—88. Heidelberg. Pharmak. Inst.) SIEGFRIED.

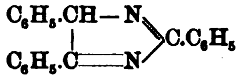
Edouard Grimaux, *Über Anethol.* Beim Einleiten von HCl in Anethol werden ca. 18—20% HCl absorbiert. Es gelang nicht, die Verb. $C_{10}H_{10}O_2$.HCl, welche sich nach Ansicht von CAHOURS bei dieser Rk. bilden soll, zu isolieren. Beim Waschen des Einwirkungsprod. mit verd. Lsg. von KOH entsteht eine gummiartige Masse (8,6% Cl), welche nicht krystallisiert, bei der trockenen Destillation HCl abspaltet und bei 350° eine harzige Substanz bildet, welche die Eigenschaften des von KRAUT beschriebenen Isanethols besitzt. Ein anderes Polymeres des Anethols, das *Metanethol*, feine Nadeln, F. 132°, erhält man neben Isanethol bei der Destillation von mit HCl gesättigtem Anethol aus einer Retorte. — *Der Schmelzpunkt des Anethols* erniedrigt sich, wenn es längere Zeit auf 100° erhitzt wird, infolge der Bildung der Polymeren des Anethols. Gereinigtes, aus PAe. umkrystallisiertes Anethol hat F. 22,3—22,5°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 778—79. 20/6.) HESSE.

V. Kulisch, *Zur Kenntnis des Lophins und der Glyoxaline.* Durch Erwärmen molekularer Mengen von salzsaurem Benzamidin, Benzoin u. NaOH in etwa 50%ig. alkoh. Lsg. am Rückflufskühler erhielt Vf. Lophin. Bei Annahme der Formel I. von RADZICZEWSKI für Lophin hätte nach dieser Synthese ein isomeres Lophin (Formel II.) entstehen müssen.

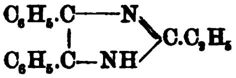
I.



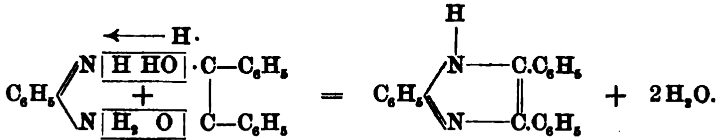
II.



III.



Aus einem durch Glyoxalinsynthese nach RADZICZEWSKI dargestellten Lophin wurde durch Erhitzen mit überschüssigem C_2H_5J eine Verb. erhalten $C_{21}H_{16}N_2(C_2H_5)_2J$, weifse Blättchen, spaltet schon gegen 150° C_2H_5J ab unter Bildung von Äthyllophin, F. 234°. KÜHN hat durch Übersehen dieses Vorganges dieses F. für das der ursprünglichen Verb. gehalten. Äthyllophin mit alkoh. KOH erwärmt, zerfällt in Benzoës., NH_3, $NH_2C_2H_5$, giebt die Carbylaminrk.; das Alkyl haftet demnach am N, wonach die von JAPP (III.) gegebene, aber nicht die RADZICZEWSKI'sche Formel anzunehmen ist. Die obige Synthese des Lophins interpretiert sich daher unter Annahme einer Umlagerung nach der Gleichung:



Die Vermutung PINNER's, dafs bei Einw. von Benzaldehyd auf Benzamidin primär gebildetes Benzilidenbenzamidin. $C_{14}H_{12}N_2$, sich teilweise mit Benzaldehyd zu $C_{21}H_{18}N_2O$ verbindet, und dieses unter H_2O-Abspaltung Lophin giebt, findet durch vorliegende Synthese Bestätigung, da Benzoin als Dimolekulares des Benzaldehyds aufzufassen ist. Die gleiche Konstitution des Lophins und Glyoxalins erwies Vf. noch durch Äthylierung des Glyoxalins und Bestimmung des Alkyls am Stickstoff. (Monatshefte f. Chemie **17**. 300—8. 19/6. [7/5.].) SCHMITZ-DUMONT.

J. Troeger und **A. Eggert**, *Über die Einwirkung von Thiophenol auf Diketone der aromatischen Reihe.* In der Absicht, Kondensationen zwischen Thiophenol und Diketonen herbeizuführen, wurde die folgende Unters. unternommen. Thiophenol

läfst sich indessen nicht mit *Benzil* mittels HCl kondensieren, auch nicht bei Ggw. von $ZnCl_2$. Es entstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO.CO.C_6H_5 + 4C_6H_5.SH = C_6H_5CO.CH_2C_6H_5 + 2(C_6H_5)_2.S_2 + H_2O$$

stets nur *Desoxybenzoin* und Phenyldisulfid.

Analoge Verss. mit Chinon und Thiophenol führten nur zu einem dem Phenochinon, $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5OH$, analogen Additionsprod., $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5SH$, metallisch glänzende Blättchen, unl. in k. Lg., wl. in sd. Lg. Die übrigen Lösungsmittel wirken zersetzend. — Chinon setzt sich auch mit p-Thiokresol zu einer bronzeartigen Verb. um, welche beim Lösen unter Bildung zinnoberroter Krystalle zers. wird. — Äthylsulfhydrat giebt mit Thiophenol ein dunkles, metallisch glänzendes Produkt. (J. pr. Chem. **53**. 478—83. 20/6. Braunschweig. Technische Hochschule. Labor. für synthet. Chemie.) HESSE.

R. Segalle, *Über einige Halogensubstitutionsprodukte des Resacetophenons und seines Diäthyläthers. Dichlorresacetophenon*, $C_8H_6Cl_2O_3$, feine, glänzende Nadeln, F. 195—196°, unl. in W., l. in Ä., A., Essigs.; mit wss. oder alkoh. KOH erwärmt, verharzt es; erhalten durch Einleiten von Cl in verd. Lsg. von Resacetophenon in Essigs.; gleichzeitig entsteht das Monochlorderivat, eine Verb. von ganz gleichen Eigenschaften. — *Monobromresacetophenon* liefs sich nicht durch Acetylieren des Dibromresorcins erhalten; Acetylierung des Monobromresorcins lieferte ein Monobromresacetophenon haltiges, flüssiges Prod., aus welchem die Verb. noch nicht rein erhalten wurde. — *α-Dibromdiäthylresacetophenon*, $C_8H_4OBr_2(OC_2H_5)_2$, gelblichweifse Substanz, F. 51—52°, unl. in W., l. in Bzl., A., konz. Essigs.; erhalten durch Äthylieren des Dibromresacetophenons. — *β-Dibromdiäthylresacetophenon*, krystallines, weifses Pulver, F. 124°, aus Essigs. krystallisiert, abgestumpfte Nadeln, F. 127 bis 129°, aus 150 Tln. CS_2 krystallisiert, schöne, quadratische Krystalle; erhalten durch Vermischen einer Lsg. von Diäthylresacetophenon in CS_2 mit Br gelöst in CS_2 im Molekularverhältnis 1 : 4 unter Kühlung. — *Tribromdiäthylresacetophenon*, $C_8H_3Br_3O.(OC_2H_5)_2$, gelblichweifse, aus Eg. gut krystallisierende Substanz, F. 132—133°, unl. in W., l. in A., giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung; erhalten durch Bromieren des Diäthylresacetophenons, gel. in Eg. und wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig. — *Tribromresacetophenon*, $C_8H_5Br_3O_3$, kleine, hellgelbe Krystalle, F. 112—113°; erhalten durch Bromieren von Resacetophenon, gel. in Eg. mit überschüssigem Br.

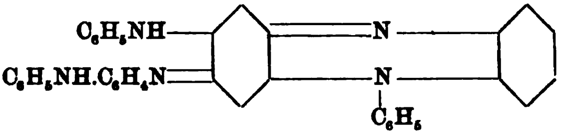
Monojodresacetophenon, $C_8H_7JO_3$, gelblichweifse, schimmernde Blättchen, F. 158 bis 159°, unl. in W., l. in A., Eg.; giebt mit $FeCl_3$ die charakteristische Farbrk., wird durch Erwärmen mit konz. HNO_3 nitriert; dargestellt durch Zugeben einer konz. wss. Lsg. von 5 KJ + 1 KJO_3 in Resacetophenon-Eisessiglsg., so dafs 4 J auf 1 Mol. Resacetophenon wirkten. (Monatshefte f. Chemie **17**. 314—26. 19/6. [21/5.] Chem. Univ.-Lab. Czernowitz.) SCHMITZ-DUMONT.

R. Walther, *Über die Einwirkung von Orthoameisenäther auf primäre aromatische Amine.* Ausführlichere Angaben der Darstellungsmethoden und der Eigenschaften der in der vorläufigen Mitteilung (**96**. I. 92) erwähnten Verbb. (J. pr. Chem. **53**. 472—78. 20/6.) HESSE.

Otto Fischer und **A. Dischinger**, *Über die Oxydationsprodukte des o-Amidodiphenylamins.* Hauptprod. der Oxydation des o-Amidodiphenylamins mit $FeCl_3$ ist Anilidoaposafranin (B I.o-Anilidobenzolindulin), für welches FISCHER u. HEILER (**93**. I. 605, Formel I.) F. über 240° fanden. KEHRMANN und MESSINGER (**93**. I. 210; **95**. II. 486, Formel VII. und **96**. I. 911) geben für die gleiche Substanz F. 189 bis 190° an und fassen dieselbe als ein Isomeres des Anilidoaposafranins auf. Anilidoaposafranin, aus Aposafranin u. Anilin gewonnen, ist zwar in allen Rkk. der obigen Verb. täuschend ähnlich, zeigt jedoch F. 203—204°. Die neuen Verss. ergeben nun

die Identität beider Anilidoaposafranine; der von FISCHER und HEILER gefundene höhere F. liefs sich auf geringe Verunreinigung mit einer höher schmelzenden Substanz zurückführen.

Experimentelles. Oxydiert man o-Amidodiphenylamin, in 50%igem A. und etwas verd. HCl gel., durch Zutröpfeln von konz. $FeCl_3$-Lsg., so erhält man den Nd. eines Fe-Salzes, welches, mit W. und NaOH erhitzt, in die Base verwandelt wird. Dieselbe wird in sd. Bzl. aufgenommen, die Benzollsg. mit KOH getrocknet. Beim Erkalten scheidet sich ein in Bzl. wl. Körper aus, während *Anilidoaposafranin* sich aus der konz. Benzollsg. in bläulichen Krystalldrusen, F. 203—204°, ausscheidet. Bessere Trennung ist fraktionierte Krystallisation der HCl-Salze beider Körper aus A. Zuerst scheidet sich salzsaures Anilidoaposafranin in cantharidengrünen Nädelchen aus, während das messinggelbe Salz des anderen Körpers in Lsg. bleibt. — Das erhaltene Anilidoaposafranin war von dem aus Aposafranin gewonnenen nicht zu unterscheiden und gab die früher erwähnten Spaltungsprodd. desselben (vgl. **96.** I. 704). Die zweite *Base* $C_{36}H_{27}N_5$ (?), charakterisiert durch ihr in messinggelben Blättchen kryst. HCl-Salz, krystallisiert aus Bzl. in roten, stahlblau schimmernden Prismen, F. 258—259°, löst sich in konz. H_2SO_4 rotviolett und giebt mit verd. H_2SO_4 bei 160 bis 170° (Rohr) Oxybenzolindon (Oxyaposafranon) und ein in Alkalien unlösl., dem Anilidoaposafranon sehr ähnliches Spaltungsprod. Mit o-Phenylendiamin und dessen HCl-Salz auf 200—210° erhitzt, entsteht aus der Base ein *Fluorindin*. Vielleicht ist die Base durch sekundäre Einw. von o-Amidodiphenylamin auf Anilidoaposafranin entstanden und hat die Konstitution:

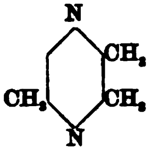


Gegenüber der Kritik von KEHRMANN u. BÜRGIN (S. 36) bemerken anschliefsend FISCHER u. HEPP, dafs Anilidoaposafranin, sowie der durch Oxydation von o-Amidodiphenylamin entstehende Körper beim Verschmelzen mit o-Phenylendiamin gleichmäfsig Monophenylfluorindin geben. Die Fluorindinsalze erhält man prächtig krystallisiert durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Tl. Anilidoaposafranin, resp. Anilidoaposafranon, 1 Tl. o-Phenylendiamin, 1 Tl. salzsaurem Phenylendiamin mit 10 bis 15 ccm A. im Rohr auf 170°. — Trägt man fein gepulvertes Monophenylfluorindin in fast sd. Benzoësäureäther ein und filtriert rasch, so krystallisiert aus dem Filtrat reines Monophenylfluorindin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 1602—8. 22/6. [11/6.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) V. SODEN.

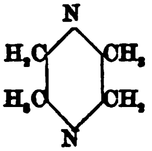
C. Stoehr, *Über Pyrazine und Piperazine.* V. Abhandlung. **P. Brandes** und **C. Stoehr**, *Synthese von Trimethylpyrazin und Tetramethylpyrazin.* Durch sechsstündiges Erhitzen von 2,5-Dimethylpyrazinbrommethylat, farblose Krystalle, auf 270—280° (Rohr) wurde *Trimethylpyrazin* (I.) u. *Tetramethylpyrazin* (II.) gewonnen. Aus $1^1/_2$ kg Brommethylat wurden ca. 100 g Rohbasen erhalten, welche zunächst fraktioniert u. durch Quecksilbersalze gereinigt wurden. *Trimethylpyrazin* (I.), farblose, stark lichtbrechende Fl., D^4_0. 0,9958, D^4_{18}. 0,9787, K_{755}. 171—172°, l. in W. unter anfänglicher Erwärmung; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Normales Goldsalz, $C_7H_{10}N_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$, goldgelbe, prismatische Krystalle, F. 72° (wasserfrei F. 110°), zwl. in W., zll. in A., geht beim Übergiefsen mit W. bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rasch beim Erhitzen über in das modifizierte Goldsalz, $C_7H_{10}N_2.AuCl_3$, prismatische Krystalle, F. 137—138°, swl. in W., l. in A. (ohne Zersetzung). — Platinsalze bildet das Trimethylpyrazin in verschiedener Weise:

$\left.\begin{array}{l}C_7H_{10}N_2.HCl\\C_7H_{10}N_2\end{array}\right\}PtCl_4$, goldgelbe Krystalle; das normale Pt-Salz, $C_7H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$, wird aus den Mutterlaugen des ersteren gewonnen, gelbrote Täfelchen, ll. in A. u. in W. Die wss. Lsg. scheidet beim Erhitzen das Platinosalz, $C_7H_{10}N_2.PtCl_4$, gelbe Nädelchen, aus, bei längerem Kochen entsteht ein Gemisch dieser Verb. mit dem Salz $(C_7H_{10}.N_2)_2PtCl_4$. Quecksilbersalz, $C_7H_{10}N_2.5HgCl_2$, glänzende Nadeln. — Pikrat, $C_7H_{10}N_2.2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, gelbe Blättchen oder prismatische Nadeln, F. 138—139°. — *Trimethylpyrazinjodmethylat*, gelbe Blättchen (aus A.), F. 231° (zers.), sll. in W., unl. in Ä. u. Bzl. — Chlormethylat, hygroskopische, kryst. M., von welcher ein Golddoppelsalz, $C_7H_{10}N_2.CH_3Cl.AuCl_3$, Blättchen, F. 145°, wl. in A. und k. W., ll. in h. W., ein Quecksilbersalz, $C_7H_{10}N_2.CH_3Cl.6HgCl_2 + 2H_2O$, rhomboëdrische Krystalle, F. 185°, swl. in W., und ein Platinsalz, $C_7H_{10}N_2.(CH_3Cl)_2PtCl_4$, rote Krystalle, sll. in W., gewonnen wurden. Das Trimethylpyrazin scheint von MORIN (88. 446) in den Fuselölen beobachtet worden zu sein.

I.



II.



Tetramethylpyrazin (II.) wird bei der Destillation mit Wasserdämpfen in farblosen Nadeln, beim Erhitzen des Dimethylpyrazins aus dem entstehenden Gemisch mit dem Trimethylpyrazin in grofsen, regulären Oktaëdern gewonnen, F. 86°, K_{760}. 189,5°. Normales Goldsalz, $C_{10}H_{12}N_2HCl.AuCl_3 + H_2O$, goldfarbene Nadeln, F. 173°, ll. in h. W., wl. in k. W., ll. in A., wandelt sich in das modifizierte Goldsalz, $C_8H_{11}N_2.AuCl_2$, gelbe Nadeln, F. 158°, um. — Pikrat, $C_8H_{12}N_2.2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, F. 191—192°, wl. in k. W., ll. in h. W. — Quecksilbersalz, $C_8H_{12}N_2.6HgCl_2$, prismatische Nadeln, F. 155—165°. (J. pr. Chem. **53**. 501—12. 20/6.) HESSE.

Alexandre Biétrix, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Gallussäure und Dibromgallussäure.* Bei dieser Rk. entstehen zwei Arten von Verbb., und zwar von 1 Mol. S. mit 1 Mol. Base und von 1 Mol. S. mit 4 Mol. Phenylhydrazin. — A. Gallussäure. Eine konz. Lsg. von Galluss. in Methylalkohol wird mit einer konz. Lsg. von Phenylhydrazin u. dann mit Ä. versetzt. Die auskryst. Verb. $C_6H_2.(OH)_3.CO.NHNHC_6H_5$, F. 138—139° (zers.), ist ll. in W., A., Methylalkohol, wl. in Ä., unl. in Chlf., Lsgg. geben mit Eisenchlorid blaue Färbung. — Aus der alkoh.-äth. Lsg. wird durch Zusatz von Chlf. die andere Verb. erhalten, welche durch fraktionierte Krystallisation aus A. u. Ä. von geringen Verunreinigungen durch die erste Verb. befreit wird, bis dieselbe nicht mehr von Eisenchlorid gefärbt wird. Diese neue Verb., $C_6H_2(NH.NHC_6H_5)_3CO.NHNHC_6H_5$, kryst. in Nadeln, F. 185° (Zers.), l. in W., zl. in Ä., unl. in Chlf. Beide Verbb. verändern sich an Luft sehr schnell. — B. Dibromgallussäure. Die Verbb. dieser S. werden analog dargestellt. Die Monophenylhydrazinverb. kryst. in Prismen, F. 160° (zers.), l. in W. und A., unl. in Ä. und Chlf., giebt mit Eisenchlorid Phenolrkk. — Die Tetraphenylhydrazinverb., $C_6Br_2(NHNH.C_6H_5)_3.CO.NH.NH.C_6H_5$, kryst. in Lamellen, F. 200° (zers.), ll. in W. u. A., zll. in Ä., unl. in Chlf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 783—86. 20/6. Lyon. Lab. von CAZENEUVE.) HESSE.

R. Walther, *Über Reduktion mittels Phenylhydrazin.* In der Einleitung teilt der Vf. die bisherigen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand mit. — Theoretischer Teil. Den Ausgangspunkt der Unters. bildete die Beobachtung, dafs bei

Einw. von Phenylhydrazin auf Azobenzol Hydrazobenzol entsteht. Die Rk. wu dann auf eine ganze Reihe von Körpern ausgedehnt. *Aromatische Nitroverbind* werden glatt zu Aminen reduziert nach der Gleichung:

$$RNO_2 + 3C_6H_5.NH.NH_2 = R.NH_2 + 3C_6H_6 + 2H_2O + 6N.$$

Ausbeute meist quantitativ. Bei Ggw. von sauren Gruppen (Nitrophenole, Ni benzoës.) wird die Reduktion modifiziert, indem diese Gruppen auch Phenylhydr unter Bildung von NH_3 zerlegen. Bei weniger als 3 Mol. Phenylhydrazin ko die Bildung von Azoverbb. oder Hydroxylaminderivaten nicht konstatiert werd da diese noch leichter angreifbar sind, als die Nitrokörper. — *Aliphatische Ni verbindungen* verhalten sich nicht so einfach. Mit Äthylnitrat wurde die Bild von Acetophenon beobachtet. Andere Verss. wurden wegen Explosionsgefahr ni unternommen. Nitroäthan ergab nicht Äthylamin, sondern es entstanden nur Bzl., NH_3 und Anilin. — Mit Nitrosoverbb. wurden ähnliche Resultate erhalten, von O. Fischer (**89**. I. 194). Entsprechend den früher (**95**. II. 98. 296) geäußert Ansichten konnte aus Nitrosobzl. und Phenylhydrazin ein dem bekannten Prod isomeres Diazoamidobzl. entstehen. Bei der lebhaften Rk. wurde Anilin gewon (**95**. II. 532). Außerdem entstand ein gelbes Reaktionsprod., welches vom Vf. das von Bamberger (**96**. I. 486) dargestellte Diazooxyamidobenzol, $C_6H_5N{=}N.N(O$ C_6H_5, betrachtet wird.

Der Vers., mit Hilfe der reduzierenden Wirkung des Phenylhydrazins aus Form phenylhydrazin das symmetrische Methylphenylhydrazin darzustellen, war ohne E folg. Ebenso war eine doppelte Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung u. die Gruppe C = (in den Hydrazonen) nicht reduzierbar. Es war aber auf Grund dieses Verhält möglich, die *Hydrazone der Nitrobenzaldehyde* in *Amidobenzaldehydhydrazone* zu u wandeln. — Die *Amidine* reagieren stürmisch mit Phenylhydrazin. Neue Prod konnten nicht isoliert werden. — Mit Thiocarbanilid wurde bei gewöhnlicher Tem peratur Diphenylthiosemicarbazid erhalten, bei 160—170° Schmieren neben Anil und NH_3.

Die interessantesten Reduktionen sind die von Azobenzol zu Hydrazobenzol, v Amidoazobenzol zu Phenylendiamin und Anilin, von Diazobenzol zu Phenylhydr und Anilin. Diese Rkk. lassen sich folgendermaßen formulieren:

$$1.\ R.N{=}NR_1 + C_6H_5NH.NH_2 = R.NH.NHC_6H_5 + C_6H_6 + N_2.$$

$$2.\ C_6H_5N{=}N.C_6H_4NH_2 + 2C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_5NH_2 + 2C_6H_6 + 4$$

$$3.\ C_6H_5N{=}N.NH.C_6H_5 + 2C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_5.NH.NH_2 + 2C_6H_6 + 4$$

Beim Erhitzen von Phenylhydrazin auf 300° zerfällt es unter Selbstreduktion nach der Gleichung:

$$2C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_6 + C_6H_5NH_2 + NH_3 + 2N.$$

Experimenteller Teil. In den ersten 9 Kapiteln werden die Reduktionen aromatischer Nitroverbb. zu den entsprechenden Amidoverbb., in den beiden folgenden Kapiteln die Einw. von Phenylhydrazin auf Nitroäthan und Äthylnitrat (vgl. oben) eingehend beschrieben. Die drei folgenden Kapitel enthalten die Verss. mit Nitroso verbb. (vgl. oben und O. Fischer l. c.).

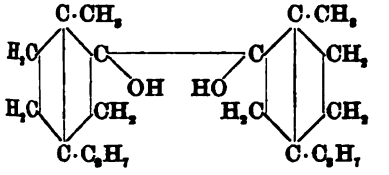
Neue Verbb. wurden mit den *Nitrobenzylidenphenylhydrazonen* erhalten. B dieser Gelegenheit beschreibt Vf. eine neue Methode des Benzoylierens u. Acetylier unter Zusatz von Pyridin (vergl. Deninger **95**. I. 33). — 5 g *m-Nitrobenzylid phenylhydrazon*, orangefarbige Nadeln, F. 120—121°, werden in 25—30 ccm Pyri gel. und mit Benzoylchlorid in kleinen Portionen versetzt. Durch vorsichtiges Z setzen von W. wird eine lebhafte Rk. bewirkt. Das aus A. umkrystallisierte *Benzoyl m-Nitrobenzylidenphenylhydrazon*, $C_6H_4NO_2CH{=}N.N(OOC_6H_5)C_6H_5$, wird in weiß Nadeln, F. 197°, erhalten. — *Acetyl-m-nitrobenzylidenphenylhydrazon*, in analog

Weise dargestellt, glänzende Nadeln (aus 80%ig. A.), F. 170°, ll. in Aceton, Chlf. u. h. Bzl., wl. in Ä. u. Lg. — *m-Amidobenzylidenphenylhydrazon*, 24 g des Nitroprod. werden 3 Stdn. lang mit 33 g Phenylhydrazin auf 160—170° (Rohr) erhitzt, die erhaltene gelbe Krystallmasse aus A. umkryst. in gelben Nadeln, F. 162°, gewonnen. Diese Reduktion ist glatter als mit Schwefelammonium. — *p-Nitrobenzylidenphenylhydrazon*, harte Prismen, ll. in Bzl., Ä., A., Chlf. u. Aceton. — Benzoylverb., weiße Nadeln, F. 169°. — Acetylverb., rhombische Krystalle, F. 160—162°. — *p-Amidobenzylidenphenylhydrazon*, goldgelbe Blättchen (aus 80%ig. A.), F. 175°. — *o-Nitrobenzylidenphenylhydrazon*, dunkelrote Nadeln, F. 153°. Benzoylverb., gelbe Prismen, F. 166—167°, all. in h. Bzl., Ä. und Aceton. — *o-Amidobenzylidenphenylhydrazon*, grüngelbe Blättchen, F. 221—222°. — *Benzoylbenzylidenphenylhydrazon*, weiche Nadeln, F. 114°, all. in Chlf., Aceton, k. Bzl., h. A. und w. Ä.

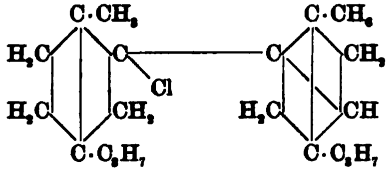
Hydrazobenzol aus Azobenzol. 18,2 g Azobenzol und 10,8 g Phenylhydrazin werden allmählich auf 160—170° erhitzt u. nach dem Erkalten etwas Eg. zugesetzt. Das erhaltene Hydrazobenzol, F. 131°, hat nicht campherartigen Geruch, wie oft behauptet. Diacetylprod., F. 105°. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Hydrazobenzol wird neben Bzl. und Anilin ein dickes Öl gewonnen. — *p-Phenylendiamin aus Amidoazobenzol* (vergl. oben). Das Phenylendiamin, weiße Blättchen, F. 140°, wurde durch Überführen in das Dibenzylidenderivat, silberglänzende Blättchen, F. 140°, charakterisiert. Diese Überführung von Amidoazobenzol in Phenylendiamin ist sehr glatt. — *Diazoamidobenzol und Phenylhydrazin.* Die Rkk. verlaufen sehr verschieden. Im wesentlichen entsteht Bzl. und Anilin. — *Thiocarbanilid und Phenylhydrazin* bilden Diphenylthiosemicarbazid, weiße Prismen, F. 177°. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf letzteres wurden neben Anilin eine geringe Menge Krystalle, F. 153 bis 155° (Phenylsulfoharnstoff?), isoliert. (J. pr. Chem. 53. 433—71. 20/6.) HESSE.

Ernst Beckmann, *Untersuchungen in der Campherreihe.* (Vierte Abhandlung.) (Dritte Mitteilung s. 96. I. 549.) *Über Campherpinakon.* Bei Behandlung von R-Campher mit Natrium in äth. Lsg. oder auch in einem schwerflüchtigen, indifferenten Lösungsmittel, wie Paraffinöl, mit Natrium und nachfolgender Zers. mit W. (Abdestillieren des Camphers im Wasserdampfstrome) resultiert das *Campherpinakon* (I.), $C_{20}H_{34}O_2$ (F. 157—158°, wasserklare, rhombische, wahrscheinlich sphenoïdisch-hemiëdrische Krystalle; geruchlos, geschmacklos; unl. in W., l. in A. etc.; mit Wasserdämpfen wenig flüchtig; $[\alpha]_D = -27° 2'$, also starke Linksdrehung; physiologisch indifferent). Derselbe verhält sich gegenüber Phenylisocyanat u. Essigsäureanhydrid

I.



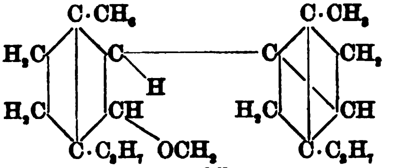
II.



auffallend indifferent; da jedoch das ebenfalls tertiäres Hydroxyl enthaltende Amylenhydrat ein ähnliches Verhalten zeigt, so läßt sich hieraus nicht mit Sicherheit auf die Abwesenheit von Hydroxyl im Campherpinakon schließen. Bei Behandlung des letzteren mit Phosphoroxychlorid, resp. Acetylchlorid, resp. äth. Salzs. u. Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde kein Pinakolin, sondern stets eine ätherartige Verb. erhalten. Hierbei entsteht zuerst das Chlorid, das Chlorpinakonan (II.?), $C_{20}H_{31}Cl$ (F. 75°, farblose Prismen aus Ä.; zunächst farbloses Öl), welches dann mit Methyl-, resp. Äthyl-, resp. Propylalkohol folgende Äther liefert: 1. *α-Methyläther (α-Methanoxypinakonan)* (III.?), $C_{20}H_{31}OCH_3$ (F. 98°, flache Nadeln, unl. in W.; l. in A. etc.;

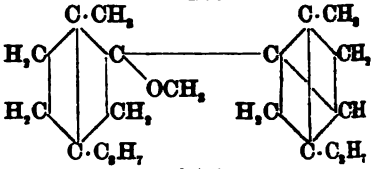
stabile Form), erhalten bei dem Vers., das Chlorid aus Amylalkohol umzukrystasieren; giebt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat Methylphenylurethan (F. 47°, B... men aus Ä.-PAe.) (Nachweis des Alkyloxyls). — 2. *β-Methyläther (β-Methanoxyp... akonan* (IV. ?), $C_{20}H_{31}OCH_3$ (F. 67°, radial gruppierte Nädelchen aus Methylalk... labil), erhalten aus dem Chlorid oder Bromid (Brompinakonan) $C_{20}H_{31}Br$ (F. ... farbl. Prismen aus Aceton) mittels Natriummethylats in der Kälte, auch mittels ... Staub und Methylalkohol; wird durch Erwärmen mit methylalkoh. Schwefels. in ... stabilere α-Modifikation umgelagert. — Drehungsvermögen des α-Methyläth... $[\alpha]_D$ = −78° 20′, bezw. −81° 48′, des β-Methyläthers: $[\alpha]_y$ = −133° 30′. — 3. *Äthyläther (Äthanoxypinakonan)*, $C_{20}H_{31}OC_2H_5$ (F. 58°, aus wss. Aceton; stabil), ... halten u. a. mittels Äthylalkohol). — 4. *β-Äthyläther (β-Äthanoxypinakonan)*, C... OC_2H_5 (F. 73°, Prismen aus h. Aceton; ll. in Ä., PAe., Bzl., Aceton), erhalten ... dem Chlorid mittels Natriumäthylat, resp. mittels Zinkstaub und A., Fällen mit ... u. Aufnehmen mit Ä.; wird beim Kochen mit wss.-alkoh. Schwefels. in das stabi... Isomere verwandelt. — 5. *Propyläther (Propanoxypinakonan)*, $C_{20}H_{31}OC_3H_7$ (F. ... farbl. Nadeln aus Methylalkohol), erhalten u. a. mittels Propylalkohol; nur in ei... Modifikation bekannt; wird analog dem Äthyläther beim Kochen mit verd. Schwef... in methylalkoh. Lsg. in α-Methanoxypinakonan (F. 98°, s. o.) verwandelt.

III.



stabil

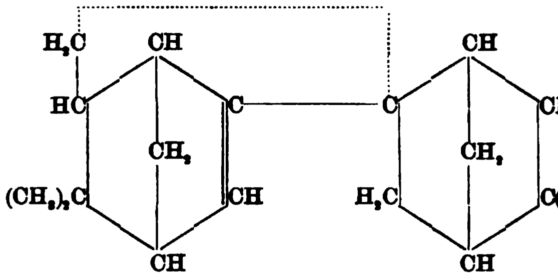
IV.



labil.

Durch Einw. von feuchtem Silberoxyd, -carbonat und -cyanat auf Pinakon... hydrochlorid (Chlorpinakonan) oder das Bromid resultiert die Hydroxylverb., ... *Pinakonanol*, $C_{20}H_{31}OH$ (F. 120°, Krystalle aus PAe.), von welchem Vf. folgen... Derivate darstellte: 1. *Phenylcarbaminsäurepinakonylester (Urethan)*, C_6H_5NHCO... $C_{20}H_{31}$ (F. 161°, undeutliche Krystalle aus Ä.-PAe.), mittels Phenylisocyanat b... gelinden Erwärmen. — 2. *α-Acetverbindung*, $C_{20}H_{31}O(CO.CH_3)$ (F. 74°, Nadeln ... Methylalkohol, stabil), aus der Hydroxylverb. durch Erwärmen mit Eg. — 3. ... *Acetverbindung*, $C_{20}H_{31}O(COCH_3)$ (F. 109°, Prismen aus Aceton, labil), mittels kalt... Eg.; geht beim Erhitzen in die stabile α-Form über. Mittels Acetylchlorid wer... beide Modifikationen in Chlorpinakonan verwandelt.

V.



Das Chlorpinakonan giebt verhältnismäfsig leicht, am zweckmäfsigsten ... Erhitzen (130°; 3 Stdn.; Rohr) mit Sodalsg. oder W. u. Calciumcarbonat HCl ...

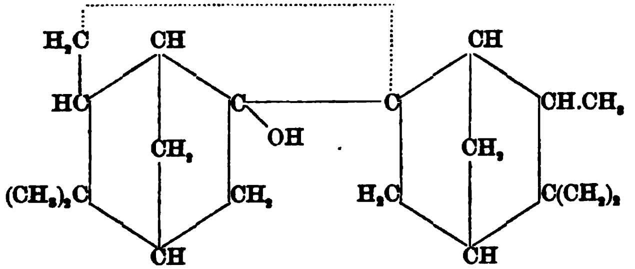
Bildung von *Pinakonen* (V.?), $C_{20}H_{30}$ (F. 55—56°, federförmige Krystalle aus Aceton-A.), ab. Dieser KW-stoff lagert nur ein Molekül HCl, resp. HBr unter Rückbildung des obigen Chlorids, resp. Bromids an, addiert ferner nur ein Molekül Nitrosochlorid, ein Molekül Brom unter Bildung von Dibrompinakonan, $C_{21}H_{30}Br_2$ (F. 157°), u. wird mittels HJ unter Einführung von zwei Wasserstoffatomen in *Pinakonan*, $C_{20}H_{32}$ (F. 98°, farblose Krystalle aus Aceton), übergeführt. Nach diesem Verhalten ist im Pinakonen eine Doppelbindung anzunehmen, und das Pinakonan, welches kein Br mehr anlagert, als ein gesättigter KW-stoff zu betrachten.

Pinakonen u. Pinakonanol erleiden durch Oxydationsmittel keinen tiefgreifenden Zerfall, ferner verhält sich β-Äthanoxypinakonan gegen nascenten Wasserstoff indifferent, was nicht für eine doppelte Bindung in demselben spricht.

Die Refraktionswerte dagegen ergaben sich für: 1. Pinakonen, $C_{20}H_{30}$, Molekularrefraktion: gefunden 85,68, berechnet $|^{=}$ = 84,96. — 2. *α-Äthanoxypinakonan*, $C_{20}H_{31}OC_2H_5$, Molekularrefraktion: gefunden 97,24, berechnet $|^{=}$ = 96,25. Hiernach kämen, entgegen dem chemischen Verhalten, dem Pinakonen zwei doppelte Bindungen, dem Pinakonan eine zu.

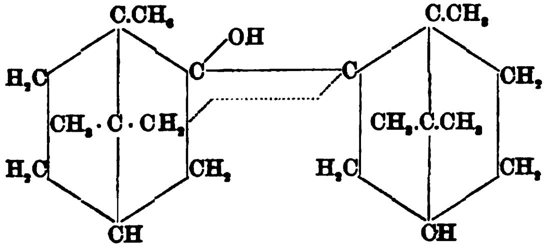
Hinsichtlich des Überganges des Pinakons (I.) in Chlorpinakonan läfst sich am einfachsten annehmen, dafs ein OH durch Cl ersetzt wird, während das andere mit einem H etwa der Parastelle (s. o. II.) austritt. Die Wasserabspaltung kann aber auch auf Kosten von Wasserstoff eines Methyls stattfinden, wodurch ein neuer beständiger Ring gebildet würde.

VII.



Bei der Bredt'schen Formel wäre die durch Punktierung bezeichnete Bindung unter Schliefsung zu einem Fünfringe möglich (VI.); auch die Tiemann'sche Formel (96. I. 1170) gestattet eine solche Ringschliefsung (VII.), u. würde dann Pinakonen (V.) durch Austritt des zweiten OH mit benachbartem Methylenwasserstoff unter Bildung einer Doppelbindung entstehen.

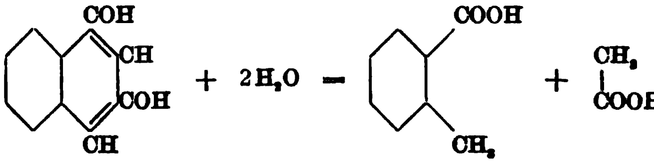
VI.



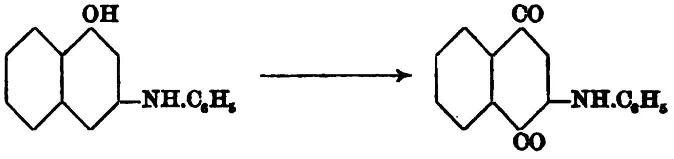
Aus dem Drehungsvermögen läfst sich noch nicht auf die Formulierung schliefsen, da jedenfalls mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül vorhanden sind, und man die Wirkung der Atomgruppierung im Ringe noch zu unvollkommen kennt.

— Aus dem Linkscampher erhielt Vf. mittels Natrium in äth. Lsg. das *L[...] campherpinakon*, $C_{20}H_{34}O_2$ ($[\alpha]_D$ = +26° 31′), welches bis auf das entgegeng[...] optische Verhalten mit obigem Campherpinakon übereinstimmt. (LIEBIG's Ann. [...] 1—30. [28/4.] Erlangen. Univ.-Lab. f. angew. Chemie. Sep. v. Vf.) WACH[...]

P. **Friedländer** und **H. Rüdt**, *Untersuchungen über isomere Naphtalinder[...]* III. *1.3-Amidonaphtol-4-monosulfosäure* bildet sich beim Digerieren von 1.3-A[...] naphtol (**95**. II. 776) mit 3—4 Tln. H_2SO_4 (Monohydrat) bei gewöhnlicher Temp[...] bis zur vollständigen Lsg. — Die S. ist in k. W. swl., ll. in Alkalien mit grü[...] Fluoreszenz und geht, mit 30 Tln. W. oder sehr verd. H_2SO_4 3 Stdn. auf 12[...] hitzt (Rohr), in *1.3-Dioxynaphtalin (Naphtoresorcin)* über, welches aus dem R[...] inhalt mit NaCl gefällt und aus wenig W. umkrystallisiert wird, glänzende Blätt[...] F. 124°, wl. in Bzl. und Toluol, unl. in Lg. Alk. Lsg. fluoresziert schwach blä[...] grün. Acetylverb., F. 56°. Mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ oder P_2O_5 ge[...] geht 1.3-Dioxynaphtalin in Naphtofluorescein (DRP. 84 990) über, mit Nitrosodim[...] anilin in essigsaurer Lsg. bildet sich ein rotvioletter Farbstoff. Die Azoderivate [...] 1.3-Dioxynaphtalins sind zum Unterschied von ihren Isomeren auffallend gelb[...] färbt und geben bei der Reduktion mit Zn in ammoniakal. Lsg. Amidodioxynaph[...] welches sich bei Ggw. von Alkalien an der Luft rasch oxydiert. — Erhitzt [...] 1.3-Dioxynaphtalin einige Stunden lang mit 60%ig. NaOH-Lauge auf 180—190°, [...] entsteht glatt *o-Toluylsäure*:



Wasserfreies NaOH greift weniger leicht an beim Schmelzen. Bei 2½-st[...] Erhitzen von 1 Tl. 1.3-Dioxynaphtalin mit 4—5 Tln. NH_3-Fl. auf 130—140° b[...] sich neben wenig Alkali unl. 1.3-Naphtylendiamin das isomere 3.1-Amidonaph[...] Kocht man 1.3-Dioxynaphtalin mit überschüssigem Anilin, so hinterbleibt, nach [...] treiben des überschüssigen $C_6H_5NH_2$ mit Wasserdampf, ein in weißen Nadeln kr[...] *Phenylamidonaphtol*, welches in alk. Lsg. sich rasch braun färbt u. bald quantit[...] violettrote Nädelchen von *Naphtochinonanil*, F. 192—193° (aus A.) abscheidet:



1.3-Dioxy-6-monosulfosäure entsteht durch mehrstündiges Erhitzen derjeni[...] Amidonaphtolsulfosäure mit W. auf 120° (Rohr), welche nach dem DRP. 82 676 [...] α-Naphtylamin-3.6-disulfos. dargestellt wird. Die S. giebt ein ll. Ba-Salz, löst [...] in Alkalien mit smaragdgrüner Fluoreszenz und giebt gelbe bis gelbrote Azoderiv[...] Ebenso verhält sich die sogen. „*Gelbsäure*" *(1.3-Dioxynaphtalin-5.7-disulfos[...]* nach dem DRP. 79 057 und 80 474 gewonnen, welche ein in W. wl. Ba-Salz lief[...] (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1609—13. 22/6. [1/6.] Wien. Chem. Lab. des techn. G[...] werbemuseums.) v. SODE[...]

J. **Troeger** und **K. Artmann**, *Über ungesättigte Sulfone der Naphtalin[...]* Zur Fortsetzung der Arbeit von R. OTTO (**95**. I. 333) wurden einige ungesätt[...]

Sulfone dargestellt und untersucht. *Allyl-β-naphtylsulfon*, $CH_2:CH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$, weiſse Nadeln, F. 95°, l. in A., Eg., Bzl., Methylalkohol und Ä., unl. in W., läſst sich mit Alkalien nicht verseifen, mit alkoh. KOH entsteht ein mit dem *Oxypropyl-β-naphtylsulfon*, welches sich beim Erhitzen mit W. auf 150° (Rohr) nach der Gleichung:

$$CH_2:CH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + H_2O = CH_3CHOH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$$

bildet, identisches Prod., F. 137°. — Bei Einw. von nascierendem Wasserstoff konnte die Bildung eines Sulfhydrats nicht beobachtet werden. — Mit Brom wird ein Dibromid, Nadeln (aus Methylalkohol), F. 85°, erhalten, unl. in W., ll. in Ä., Eg., Essigäther, welches beim wiederholten Erhitzen mit W. auf 135° (Rohr) in eine bromfreie Verb., weiſse Krystalle, F. 167°, ll. in A., Ä., Eg., unlösl. in kaltem W., nach der Gleichung:

$$C_3H_5Br_2.SO_2.C_{10}H_7 + H_2O = 2HBr + C_3H_5O.SO_2.C_{10}H_7$$

übergeht. — Mit HBr entsteht aus dem Sulfon bei 120° das Monobrompropyl-β-naphtylsulfon, körnige Krystalle, F. 124°, ll. in A., Eg., wl. in Ä., unl. in W., welches beim Erhitzen mit W. in die obige Verb. $CH_3.CH.OH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$, F. 137°, verwandelt wird. — Mit HJ bildet sich aus dem Sulfon das Monojodpropyl-β-naphtylsulfon, körnige Krystalle, F. 106°, sll. in A., Eg., Essigäther, l. in Ä., unl. in PAe., welches, mit Wasser behandelt, auch Oxypropyl-β-naphtylsulfon, F. 137°, liefert. — Alkoh. KOH wirkt auf Monobrompropyl-β-naphtylsulfon unter Regenerierung des Allyl-β-naphtylsulfons ein.

Verhalten des Dibromids des Allyl-β-naphtylsulfons gegen β-naphtalinsulfinsaures Salz. Da bei dieser Rk. ähnliche Erscheinungen wie bei der von OTTO untersuchten Einw. von sulfinsaurem Salz auf die Dibromide des Allylphenylsulfons zu erwarten waren, so wurden zunächst die bei dieser Rk. eventuell sich bildenden Verbb. synthetisch dargestellt: 1. *Propylen-β-dinaphtylsulfon*, $CH_3.CH(SO_2.C_{10}H_7)CH_2(SO_2.C_{10}H_7)$, aus Propylenbromid und β-naphtalinsulfinsaurem Salz, weiſse Blättchen, F. 123°. — 2. *Trimethylen-β-dinaphtylsulfon*, $CH_2.(SO_2.C_{10}H_7)CH_2.CH_2(SO_2C_{10}H_7)$, aus Trimethylenbromid und β-naphtalinsulfinsaurem Salz, F. 145°. — 3. *Allyl-β-trinaphtylsulfon*, $CH_2.(SO_2.C_{10}H_7)CH.(SO_2.C_{10}H_7).CH_2(SO_2.C_{10}H_7)$, aus Allyltribromid und β-naphtalinsulfinsaurem Salz, flockiger Nd., F. 230°, wl. in Eg. und Bzl., unl. in A. u. Ä. In den Mutterlaugen befindet sich eine kryst. Verb., F. 157°. — Letztere Verb. entsteht nun auch allein bei der Einw. von β-naphtylsulfinsaurem Salz auf das Dibromid des Allyl-β-naphtylsulfons. Diese Verb. ist nach den Analysen eine dem Propylen-β-dinaphtylsulfon stereoisomere Verb.; die nebenstehende Formel, welche ein asymmetrisches C-Atom enthält, läſst die Bildung einer derartigen stereoisomeren Verb. möglich erscheinen. Ein Allyl-β-trinaphtylsulfon kann bei der Rk. nicht entstanden sein.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.SO_2.C_{10}H_7 \\ | \\ CH_2.SO_2.C_{10}H_7 \end{array}$$

— Zur Bestätigung des vorstehenden Ergebnisses wurde noch die *Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf das Dibromid des Allyl-β-naphtylsulfons* untersucht. Es entstand hier nach der Gleichung:

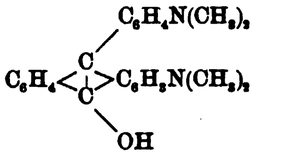
$$\begin{array}{l} CH_2Br.CHBr \\ | \\ CH_2.SO_2.C_{10}H_7 \end{array} + 2C_6H_5.SO_2Na + H_2O = \begin{array}{l} CH_3.CH.SO_2.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.SO_2.C_{10}H_7 \end{array} + 2NaBr + C_6H_5.SO_2OH.$$

ein *Phenylsulfonnaphtylsulfonpropan*, Nadeln, F. 123° (aus Methylalkohol).

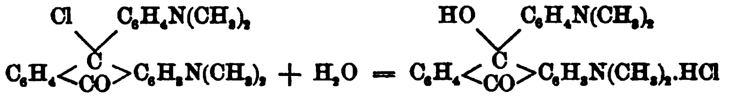
Verhalten des Dibromids des Allyl-β-naphtylsulfons gegen β-Naphtylsulfhydrat. Es entsteht bei dieser Rk. ein Thioäther, $C_3H_5(S.C_{10}H_7)_2.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$, kleine, gelbe Körner, F. 129°, unl. in Ä. und A. Die Oxydation desselben hatte kein Resultat. —

Verhalten des Monobrompropyl-β-naphtylsulfons gegen β-naphtalinsulfinsaure und β-Naphtylmerkaptid. Versuche waren ohne Resultat. — *Allyl-α-naphtyl* $CH_2:CH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$, aus α-naphtalinsulfinsaurem Salz und Allylbromid, kline Säulen, F. 67°, giebt öliges Dibromid. Das anfangs ölige Bromhydrat beim Stehen krystallinisch. (J. pr. Chem. 53. 484—500. 20/6.) Hess.

A. Haller und **Guyot**, *Anthranol.* Durch Einw. von $POCl_3$ auf eine Lsg. Tetramethyldiamidotriphenylmethan-o-carbons. in Dimethylanilin entsteht das sprechende Anthranol von nebenstehender Formel. Aus Toluol kryst. dasselbe



großen Blättchen (1/2 Mol. Krystallisationstoluol), in w. Alkalien, giebt mit SS. schöne, kryst. S wird beim Erhitzen auf 200° infolge einer Oxydation phosphoreszierend. Das Anthranol ist der von FISCHER als Tetramethyldiamidophenylthranol bezeichneten Leukobase des Phtalgrüns schieden. Die wss. Lsg. des Chlorhydrats wird Zusatz von Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. Diese Färbung, welche von der dung des Oxanthranols herrührt, verschwindet langsam in der Kälte, beim Erwärmen schnell wieder. Diese Entfärbung, welche im Sinne der Gleichung:



Farbstoff. Farbloses Produkt.

die Folge einer einfachen Hydrolyse zu sein scheint, soll eingehender untersucht werden (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 15. 755—56. 20/6. [20/5.* Sektion Nancy.].) Hess.

F. Hirsch, *Über den Chininsäureester und dessen Überführung in p-Oxykyn* *Chininsäureäthylester,* $C_9H_5(OCH_3)N.CO_2C_2H_5$, farblose Nadeln, F. 69°, fast unl. W., wird zu 85—90% der Theorie erhalten durch Lösen von je 20 g völlig zur Gewichtskonstanz getrockneter Chinins. in 200 g absol. A., Sättigen der Lsg. der Hitze mit HCl und nochmaliges Einleiten von HCl nach 12-stündigem St Chlorhydrat des Esters, $C_9H_5(OCH_3)N.CO_2C_2H_5.HCl$, platte, glänzende, schw gelbe Nadeln, F. 160° unter Zers., l. in A.; Chloroplatinat kleine, nadelförmige orangerote Krystalle, F. 228° unter Zers., enthält $2H_2O$; aus konz. HCl umkrystallisierbar. — *Chininsäureamid,* $C_9H_5(OCH_3)N.CONH_2$, lange, seidenglänzende, farbl Nadeln, F. 197°, swl. in W., Ä., ll. in A., unl. in Bzl., Lg.; erhalten in fast qu tativer Ausbeute durch Erhitzen von Chininsäureäthylester mit konz. alkoh. N im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden auf 100°. Chlorhydrat, $C_9H_5(OCH_3)N.CONH_2.HCl$, citronengelbe Nadeln, F. 244° unter Zers., ll. in W. und verd. H wl. in A. Chloroplatinat, kleine, glasglänzende, tafelförmige Krystalle. Amid mit Kaliumhypobromit behandelt, liefert *p-Methoxy-γ-amidochinolin* zu der Theorie nach der Gleichung:

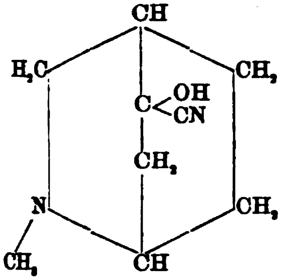
$$C_9H_5(OCH_3)N.CONH_2 + KOBr = C_9H_5(OCH_3)N.NH_2 + KBr + CO_2;$$

aus h. Bzl. krystallisiert, feine, weiße Nadeln, F. 120°, l. in h. W.; Chlorhydr $C_9H_5(OCH_3)N.NH_2.HCl$, farblose, perlmutterglänzende Schuppen, F. 249° unter weiser Zers., ll. in W., A.; Chloroplatinat, orangerote Plättchen, F. 230° Zers., durch W. zers., aus konz. HCl umkrystallisierbar.

p-Methoxy-γ-amidochinolin in konz. HCl gel., in 83%ig. KNO_2-Lsg. bei 0° getropft, fällt als Diazoverb., gelbe Krystallnadeln, aus, die jedoch wegen Zers lichkeit nicht aus der Fl. isolierbar sind. Die rote Fl. erhitzt, bis sie weingelb

worden ist, liefert *p-Methoxy-γ-chlorchinolin*, $C_9H_5(OCH_3)NCl$, lebhaft glänzende, farblose, kleine Nadeln, F. 76,5°; Chlorhydrat, farblose, feine, glitzernde Nadeln, F. 191° ohne Zers.; *Aurichlorat*, gelbe, krystallin erstarrende Öltropfen, F. 177°. — p-Methoxy-γ-chlorchinolin mit berechneter Menge Na-Methylat 3—4 Stdn. im Rohr auf 140° erhitzt, geht über in *p-γ-Dimethoxychinolin*, gelbes, dickliches Öl. Dasselbe liefert mit HCl, unter Druck erhitzt, ziemlich glatt *p-γ-Dioxychinolin*, $C_9H_5N(OH)_2$, mikroskopische, langgestreckte, vierseitige Prismen, werden an der Luft gelblich, bei 100° citronengelb, bei 230° braun, dann erfolgt Zers. ohne Schmelzung, swl. in k. W., h. A.; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ intensiv kirschrot, die Farbe verblaſst auf Zusatz von verd. Na_2CO_3-Lsg. Aus der Lsg. in HCl scheiden sich in W. swl. Nadeln ab. Aurichlorat, rötlichgelbe, aus verwachsenen Nadeln bestehende Krusten, schmilzt noch nicht bei 305°, durch W. und verd. SS. zers. (Monatshefte f. Chemie 17. 327—42. 19/6. [21/5.] I. Chem. Lab. Univ. Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

R. Willstätter, *Zur Kenntnis von Tropinon und Nortropinon*. *Tropinoncyanhydrin*, $C_9H_{14}N_2O$, von nebenstehender Konstitution, aus Eg. lange, farblose, glänzende Prismen, F. 145° unter Spaltung in Tropinon und HCN, geruchlos, in Berührung mit feuchter Luft in Tropinon u. HCN zerlegt, swl. in k. W. mit stark alk. Rk., mit W. erwärmt, wird es schnell zers., swl. in A., Ä., Bzl., k. Eg.; erhalten durch Zugabe der berechneten Menge KCN zu konz. wss. Lsg. von Tropinonchlorhydrat unter Kühlung. Die Verb., mit konz. HCl verseift, liefert die zugehörige Carbons., vom Vf. *α-Ecgonin* genannt, ein ungemein hygroskopischer, neutral reagierender Körper, ll. in W., A., unl. in Ä. — *Tropigenin*. Vf. giebt folgende verbesserte Darst.: 10 g Tropin u. 5 g KOH gel. in 1 l W. werden bei 0° unter Umrühren durch Turbine mit 22,5 g. $KMnO_4$ gel. in 1 l W. versetzt. Zehn derartige Portionen vereinigt, von MnO_2 abfiltriert, mit HCl angesäuert, eingedampft, werden mit A. ausgezogen. Der Rückstand der alkoh. Lsg. in sehr wenig W. gel., im Scheidetrichter mit viel mehr KOH, als gel. wird, versetzt, wird 30—40-mal mit je 1 l Ä. extrahiert; aus dem auf 200 ccm konzentrierten Ätherextrakt scheidet sich bei 0° das Tropigenin als farblose Krystallmasse aus; unverändertes Tropin und Nebenprodd. bleiben gel. Das Tropigenin in Ätheralkohol gelöst, wird daraus durch trockene CO_2 in Form eines gut krystallisierten Carbamates völlig rein abgeschieden; man gewinnt 60% des Tropins an Carbamat. — *n-Benzoyltropigenin*, $C_7H_{12}ON.COC_6H_5$, aus wss. Lsg. in guten Krystallen erhalten, Minimum der Löslichkeit in W. liegt auffälligerweise zwischen 50 und 60°, ll. in A., Bzl., Aceton, wird aus diesen Lsgg. durch Ligroin in Warzen, bestehend aus feinen Prismen, ausgeschieden, die wss. Lsg. reagiert neutral; erhalten durch Lösen von Tropigenincarbamat in der theoretischen Menge 10%ig. NaOH-Lsg., tropfenweises Zufügen der berechneten Menge Benzoylchlorid, Ausäthern des Reaktionsprod., Entfernen von Benzoës. durch Schütteln der Ätherlsg. mit NaOH, von unveränderter Base durch H_2SO_4 und Eindampfen der Ätherlsg. Diese Verb. ist durch die eigenartige Löslichkeit in W. besonders zur Erkennung von Tropigenin geeignet. — *Nortropinon*, $C_7H_{11}NO$, sehr langsam krystallisierendes, basisch riechendes Öl, zieht an der Luft äuſserst begierig W. u. CO_2 an, bei Dest. unter gewöhnlichem Druck wird es zers., ll. in W., A., Bzl., Ä., swl. in Lg.; aus Lsg. in Bzl. wird es durch Ligroinzusatz in dünnen, farblosen Nadeln und Blättchen erhalten, F. 69—70° unscharf; dargestellt aus Tropigenincarbamat durch Oxydation mit CrO_3 nach dem bei Tropinon angewandten Verf. (96. I. 747).



Das Nortropinon ist eine dem Tropinon sehr ähnliche, starke Base, bildet mit Nebel, fällt aus vielen Metallsalzlsgg. die Hydroxyde, mit Wasserdampf flüch giebt mit Phosphormolybdäns. hellgrüngelbe, flockige Fällung, mit Phenylhy ein öliges Hydrazon; fällt aus $AgNO_3$-Lsg. Ag_2O, das erst nach Zugabe von oder KOH energisch reduziert wird; in verd. schwefelsaurer Lsg. ist es gegen KM momentan beständig. — *Salze.* Carbonat, schneeweißes, hygroskopisches Kry mehl, ll. in W. mit stark. alk. Rk., wl. in k. A., unl. in Ä., von h. A. unter gel., F. 110—111°. — Chlorhydrat. $C_7H_{11}NOHCl$, feine, seidenglänzende N ll. in W., h. A., swl. in k. A., unl. in Ä., sehr hygroskopisch, F. 201° unter Z bildet ein krystallisierendes $HgCl_2$-Doppelsalz, giebt mit Jodjodkaliumlsg. graubr krystallinen, metallglänzenden Nd. — Chloroplatinat $(C_7H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$ d sichtige, glänzende, orangerote Prismen, ll. in h. W., über 200° Zers. — Chlorau $C_7H_{11}NOHCl.AuCl_3$, glänzende, goldgelbe, dünne Blättchen, F. 168° unter Zers. in h. A. — Pikrat, hellgelbe, feine Prismen, F. 159—160°, ll. in h. W., h. A. *Nitrosonortropinon*, $C_7H_{10}ON.NO$, gelbliche Nadeln, ll. in h. W., h. A., Chlf., l. in Ä., F. 127° unscharf, zeigt schwach die LIEBERMANN'sche Rk. — *Nortr nonoxim*, $C_7H_{11}N.NOH$, aus h. W. krystallisiert mkr., dünne, vierseitige Blätt F. 181—182°, ll. in h. W., h. A., swl. in k. Bzl., Essigäther, Aceton; giebt in Ag Lsg. weißen, flockigen Nd., der sich beim Erwärmen löst, worauf Reduktion Spiegelbildung eintritt. — *n-Benzoylnortropinonoxim*, $C_7H_{10}N.(COC_6H_5).NOH$, F. 1 ll. in A., Chlf., wl. in Bzl., Ä., W., unl. in Lg., am besten aus h. W. krystallisie — *n-Benzolnortropinon*, ein nach langem Stehen krystallin erstarrender Sirup neutraler Rk., ll. in A., Bzl., unl. in Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1575- 22/6. [30/5]. Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften, München.) SCHMITZ-DUMONT.

Atanasio Quiroga, *Argin und Arginin.* Im Osten von Argentinien und Westen von Brasilien findet man zwischen 20 und 25° südlicher Breite Bäume der Familie der Laurineen, welche von den Eingeborenen viraro-mi genannt we Aus einem derselben, welcher zur Unterscheidung von den anderen Arten von Argin genannt wird, konnte ein Alkaloid, das *Arginin*, nach den gewöhnli Methoden isoliert werden. Dasselbe wurde in prismatischen, geruchlosen, schmeckenden Krystallen, welche an der Luft und am Licht unveränderlich sind in A., Chlf. und Bzl., wl. in Ä., PAe. und W., erhalten. Mit Natronkalk entwi das Alkaloid NH_3, mit Na entsteht NaCN. Vf. beschreibt eingehend eine R von Rkk., welche mit dem Alkaloid angestellt wurden, welche nochmals wieder und kontrolliert werden sollen. Abkochungen des Baumes werden von den E borenen zur Bekämpfung verschiedener Krankheiten angewandt. Das mittlere wicht eines jeden Baumes ist 20,0 kg, das Holz und die Blätter enthalten 0,42 0,50‰, die Rinde und das Cambium 15—16‰ Alkaloid. (Bull. Soc. Chim. P [3.] **15**. 787—91. 20/6.) HESSE.

Henri Moreigne, *Über einen neuen Körper (Raphanol), welcher aus der W von Raphanus niger (Cruciferen) und aus einigen anderen Pflanzen derselben Fa erhalten wurde. Betrachtungen über das ätherische Öl von Raphanus niger.* Bei Dest. der macerierten Wurzel von Raphanus niger wurde neben einem flüssigen ein weißer, krystallinischer Körper, welcher im Öl l. ist, gewonnen. Durch Lö in Ä. und Absaugen der flüssigen Bestandteile wird das Prod., 4—5 g aus 200 rein erhalten. Die Ausbeute an Öl ist etwas größer. Die neue Verb., das Rap oder *Raphanolid*, $C_{29}H_{58}O_4$, F. 62°, ist geruchlos, unl. in W., l. in Ä., Chlf., PAe., zl. in absol. A., unl. in Alkalien und SS. bei gewöhnlicher Temperatur, wahrscheinlich ein Lakton. Acetylderivat, F. 122—123°, wurde noch nicht analy Vf. glaubt, daß das Raphanolid in der Pflanze vorgebildet sei und nicht erst d

Gärung entstehe. — Das Raphanolid wurde auch in roten Radieschen, in der Rübe, der Brunnenkresse, im Goldlack und in Cochlearia officinalis nachgewiesen.

Das ätherische Öl von Raphanus niger wurde aus dem Destillationswasser durch Ausschütteln mit Ä. als rotbraunes Öl von scharfem Geschmack und eigenartigem, ausgesprochenem Geruch, welcher von dem des Senföles sehr verschieden ist, gewonnen. Der Geruch ist auch von demjenigen der frischen Wurzel verschieden, bei der Dest. ist daher wahrscheinlich eine Modifikation eingetreten. Das Öl ist schwefelhaltig, aber frei von N, K. bei ca. 300° unter Zers.; das Destillat hat einen Geruch nach Leberthran, wird bei 0° dick, aber nicht krystallinisch. Das Öl verbindet sich nicht mit NH_3. — Rote Radieschen ergaben ein Destillationswasser, welches geringe Mengen eines Öles von ähnlichem Geruch, wie das Öl der schwarzen Radieschen enthielt. — Goldlack lieferte ein angenehm riechendes Öl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 15. 797—806. 20/6.) HESSE.

H. Meyer, *Über Anemonin.* Vf. unterzog zunächst die früheren Arbeiten einer Nachprüfung. Aus Ranunculus acris, das nach BECKURTS sehr reich an Anemonin sein soll, wurden nur Spuren desselben erhalten. Aus 10 kg Anemone pratensis lieferte die Destillation 4,8, bezw. 5,2 g der reinen Verb. Die von BECKHURTS gegebene Formel $C_{10}H_8O_4$, sowie die krystallographischen Angaben FRANKENHEIM's bestätigten sich. Aus A. und Bzl. krystallisierte es in langen glänzenden Nadeln, aus Chlf. in Plättchen, F. 150°, wird wenige Grade über F. trübe und verwandelt sich in eine amorphe, hautartige, gelbe Substanz, die sich gegen 290° zers., ll. in h. A., Methylalkohol, Chlf., l. in Bzl., h. W., swl. in Ä., Lg.; von Alkalien mit rotgelber bis blutroter Farbe aufgenommen, durch SS. wird diese Lsg. so scharf entfärbt, dafs die Verb. als Indikator verwendbar; von alk. $KMnO_4$-Lsg. wird es schon in der Kälte zu Oxals. und Bernsteinsäure oxydiert. — *Dimethylanemonin*, $C_7H_8(CO_2CH_3)_2CO$, grofse, glänzende, trikline Krystalle, F. 109—110°, ll. in A., Ä., swl. in h. W., fast unzers. flüchtig, leicht brennbar, wird erst beim Kochen mit konz. KOH-Lsg. verseift; erhalten zu 70—80 % Ausbeute durch zweistündiges Kochen von Anemonin gel. in Methylalkohol mit berechneter Menge Na-Methylat und überschüssigem CH_3J. Aus h. W. umkrystallisiert, wird die Verb. in langen, schwach gelben Nadeln, F. 99—100°, erhalten von der Zus. $C_7H_8(CO_2CH_3)_2.C(OH)_2 + H_2O$. — *Monomethylanemonin*, gelbliche, garbenförmig gruppierte Nadeln, F. 174—176°, l. in A., Ä., in Alkalien mit roter Farbe l., bildete sich in geringer Menge bei Darst. der Dimethylverb. — *Diäthylanemonin*, breite, farblose oder schwach grünliche Nadeln, F. 47°, von gleichen Eigenschaften wie die Dimethylverb., K. 252°, fast ohne Zers., aus Ätherlsg. in centimeterlangen, monoklinen Krystallen erhalten, dargestellt analog der Dimethylverb. bei 105—110° im Autoclaven. — *Monoäthylanemonin*, schwach gelbliche Krystalle, F. 168—170°, bildete sich neben der vorgehenden Verb. — Durch alkoh. KOH werden diese Ester leicht verseift unter Bildung der amorphen Anemonins., $C_{10}H_8O_4.2H_2O$, durch HCl verseift, liefern sie dagegen *Anemons.*, $C_{10}H_{10}O_5$, farblose, feine Nadeln, F. 208°, ll. in W., bildet farblose, krystallisierende Salze, identisch mit der Anemons. von BECKURTS.

Anemonindihydrazidhydrazon, $C_{10}H_7O_2(N_2H_2C_6H_5)_3$, strohgelbe Nädelchen, F. 164°, unl. in W., ll. in A., Bzl., giebt mit konz. H_2SO_4 und K_2CrO_4 oder mit $FeCl_3$ dunkelpurpurrote Färbung (Hydrazid-Rk. nach E. FISCHER-BÜLOW); erhalten durch Lösen von Anemonin in 3 Mol. Phenylhydrazin, schwaches Erwärmen bis zum Eintritt der Rk. und Umkrystallisieren aus Bzl. — *Dimethylanemoninhydrazon*, $C_{10}H_8O_3N_2HC_6H_3(CH_3)_2$, feine, orangegelbe Blättchen, F. 170°, giebt mit konz. H_2SO_4 und $FeCl_3$ oder CrO_3 smaragdgrüne, bald verschwimmende Färbung; erhalten durch Erhitzen des Dimethylanemonins mit der berechneten Menge Phenylhydrazin kurze Zeit auf 100°. — *Diäthylanemoninhydrazon*, goldglänzende Blättchen, F. 167°, mit konz.

H_2SO_4 und Oxydationsmitteln färbt es sich grasgrün. — *Oxim des Diäthylanemonins*, F. 116°, ll. in Ä., A., h. W.; neben ihm entsteht bei Rk. des Esters mit Hydroxylaminchlorhydrat und Na_2CO_3 eine Verb. unl. in Ä., swl. in A., h. W., wahrscheinlich das *Oxim der Anemons.*, feine, farblose Nadeln, bräunt sich bei 210°, gegen 260° Zers., in Alkalien farblos gel.

Anemonin, reduziert alk. Ag-Lsg. erst in der Hitze, giebt keine swl. Bisulfitverb., reagiert nicht mit fuchsinschwefliger S., kondensiert sich nicht mit Brenztraubens. und β-Naphtylamin, zeigt mit Nitroprussid-Na Keton-Farbrk., giebt nicht die LIEBEN'sche Jodoformprobe, es addiert weder Chlorjod (HÜBL'sche Lsg.), noch Br, geht durch Reduktion in eine Oxys., *Anemonols.*, über $C_{10}H_{12}O_5$, H_2O, F. 151—153°, sehr beständig, reduziert $KMnO_4$ erst beim Kochen; Dimethylester F. 94—95°; Acetylverb. F. 137°. Bei sehr energischer Einwirkung von Zn und alkoh. HCl auf Anemonin resultierte ein Öl von auffallendem Menthongeruch. Anemonin liefs sich weder mit Dimethylanilin kondensieren, noch beim Erhitzen mit Na-Acetat und Acetanhydrid unter CO_2-Abspaltung zerlegen, wodurch ebenso wie durch die normale Konstitution der Phenylhydrazinverb. α-Stellung des Carbonyls ausgeschlossen ist. Aus vorliegendem Material ist zu folgern, dafs das Anemonin ein gesättigtes Ketodicarbonsäureanhydrid ist, in der Art der nicht partiell hydrierten aromatischen Verbb. Da dasselbe nicht zu einem Pyrrolderivat kondensierbar, also keine γ-Ketons. sein kann, und die Möglichkeit einer doppelten δ-Ketons. mit achtgliedrigem Ring ausgeschlossen, so ist anzunehmen, dafs im Anemonin 2 Kerne vorhanden, deren einer das Carbonyl, deren anderer die beiden Carboxyle enthält. — Die Anemonols. zeigt grofse Ähnlichkeit mit Isocantharidinsäure. Vf. vermutet Beziehung zwischen Anemonin, $C_{10}H_8O_4$, und Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, und weist darauf hin, dafs die Larven der Cantharidin produzierenden Käfer der Gattung Meloë an Anemonen und Ranunkeln leben. (Monatshefte f. Chemie **17**. 283—99. 19/6. [16/4]. Labor. f. anal. Chem. techn. Hochschule Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

Physiologische Chemie.

Enrico Clerici, *Über einen Fall von künstlicher Versteinerung pflanzlicher Gewebe.* Vf. beobachtet, dafs Gewebe und Pflanzenteile, welche mit Lsgg. der Salze seltener Erden getränkt und dann verbrannt werden, wie es bei der Bereitung der Netze für AUER-Licht geschieht, nicht nur die äufsere Form, sondern ihre Gestalt bis in mikroskopische Einzelheiten der einzelnen Fasern u. Zellen bewahren. (Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5.] **5**. I. 401—4. 17/5.) FROMM.

B. Tollens, *Über die in den Pflanzenstoffen und besonders den Futtermitteln enthaltenen Pentosane, ihre Bestimmungsmethoden und Eigenschaften.* Vf. betont die Notwendigkeit der Erweiterung der alten WEENDER-Methode zur Unters. der Futtermittel in bezug auf Rohfaser u. stickstofffreie Extraktivstoffe. Die Rohfaser besteht gröfstenteils aus Cellulose, aufserdem aus inkrustierenden Stoffen oder Lignin. Letztere geben beim Betupfen mit einer Lsg. von Phloroglucin in ziemlich konz. Salzs. Rotfärbung. Ein Teil der Rohfaser wird thatsächlich verdaut. Um aber über diese Verhältnisse genaueres ermitteln zu können, ist es nötig, vorher wirklich gute Kenntnis der in der Rohfaser enthaltenen Einzelstoffe zu erhalten. Vf. beschäftigt sich seit Jahren eingehend mit der genauen Bestimmung u. Erforschung der Eigenschaften der Pentosane, einem Teil der oben als Ligninstoffe bezeichneten Bestandteile der Rohfaser. Es folgen nun die vom Vf. in Gemeinschaft mit seinen Schülern GÜNTHER, DE CHALMOT, FLINT, MANN und KRÜGER ausgearbeiteten Methoden zur quantitativen Bestimmung der Pentosane (**93**. II. 669; **94**. II. 82; **96**. I. 518 und 576 etc.), welche den Gehalt der verschiedensten Materialien und Substanzen an

Pentosan wiedergeben und nicht nur den Unterss. vom Vf. und seinen Schülern entstammen (**94.** I. 1080; **95.** I. 391 etc.). — Die Entstehung der Pentosane ist mit Bestimmtheit nicht zu erklären, indessen läfst sich mit grofser Wahrscheinlichkeit mutmafsen, dafs durch Oxydation aus der Cellulose, der Stärke oder anderen hierher gehörenden Stoffen Pentosan entstehe. Die Pentosane sind „Produkte der regressiven Stoffmetamorphose". — Über das Verhalten der Pentosane im Organismus berichtet Vf. auf Grund eigener Verss. und solcher anderer Forscher, dafs ein grofser Anteil der Pentosane der Nahrung in den Exkrementen nicht wieder erscheint; derselbe erscheint auch (in Form der Pentosen) nur zum geringsten Teil im Harn wieder, wird also offenbar verdaut. Ein gewisser Teil der von Menschen genossenen Pentosane oder Pentosen (Arabinose, Xylose) kommt im Harne sehr schnell zu Tage. (J. Landw. **44.** 171—94. Göttingen.) HAEFCKE.

Th. B. Osborne u. **G. F. Campbell**, *Die Proteïde des Malzes.* Im wss. Malzextrakt sind zum wenigsten fünf verschiedene Körper vorhanden: ein Globulin, ein Albumin u. drei Proteosen. Ggw. von Peptonen liefs sich, da die Extrakte zu stark gefärbt, nicht mittels der Biuretrk. erkennen. Aufser den in W. l. Proteïden ist ein weiteres durch A. (D. 0,9) ausziehbares enthalten; ein letzter Teil Proteïd, 3,8% des Malzes, dessen Natur von Vff. nicht aufgeklärt, bleibt unl. zurück. Die isolierten Körper zeigten folgende Eigenschaften: 1. *Malzglobulin, Bynedestin* hatte die mittlere Zus. 53,19% C; 6,69% H; 15,68% N; 1,25% S; 23,19% O, ll. in sehr verd. Salzlsg., geht daher auf Grund der im Malz enthaltenen l. Salze in grofser Menge in den wss. Malzextrakt ein; enthält 2% C mehr und 3% N weniger als Edestin (Globulin der Gerste), ist weit löslicher in sehr verd. Salzlsgg. als Edestin. Bynedestin, in 10%ig. NaCl-Lsg. gel., giebt bei 65° eine Trübung, bei 84° ein flockiges Koagulum; doch selbst nach längerem Erhitzen auf 100° ist die Koagulation noch nicht beendet. Durch Sättigen der Lsg. mit NaCl wird es nicht, durch Sättigen mit $MgSO_4$ teilweise gefällt. — 2. *Leucosin,* Malzalbumin, zeigte gleiche Zus. und Eigenschaften, wie das in Weizen, Gerste und Roggen gefundene Leucosin, die Lsg. trübt sich bei 59° und wird erst durch längeres Erhitzen auf 70° vollständig koaguliert; durch Sättigen der Lsg. mit NaCl oder $MgSO_4$ wird Leucosin teilweise gefällt. — 3. *Protoproteose,* aus der wss. Lsg. leicht durch das gleiche Gewicht A. gefällt, konnte nicht frei von Albumin erhalten werden. — 4. *Protoproteose,* weniger leicht durch A. aus wss. Lsg. gefällt, enthält 50,63% C; 6,67% H; 16,69% N; 26,01% O + S. — 5. *Deuteroproteose* konnte nicht rein erhalten werden. — 6. Heteroproteose, in ganz geringer Menge vorhanden. — 7. *Bynin,* unl. in W. und Salzlsgg., ll. in verd. A., zu etwa 1,25% aus dem Malz erhalten, besteht aus 55,03% C; 6,67% H; 16,26% N; 0,84% S; 21,20% O. — Die l. Proteïde betrugen insgesamt 7,84% des Malzes. Diese Unters. zeigt, dafs bei der Keimung die Proteïde der Gerste bedeutende Veränderungen erleiden; an Stelle des Hordeïns tritt ein in A. l. Proteïd von anderer Zus.; Edestin verschwindet ebenfalls, wobei das neue Globulin, Bynedestin, sich bildet. Das Albumin scheint in seinem Charakter unverändert zu bleiben, seine Menge nimmt zu. Hordeïn und Edestin werden beide durch C-reichere und N-ärmere Proteïde ersetzt. (J. Amer. Chem. Soc. **18.** 542—58. Juni. [15/5.].) SCHMITZ-DUMONT.

E. Schunck und **L. Marchlewski**, *Zur Chemie des Chlorophylls.* Vff. wenden sich energisch gegen die Mitteilungen TSCHIRCH's (**96.** I. 816). BERZELIUS u. nach ihm FRÉMY betrachteten das Entstehen des Phylloxanthins und des Phyllocyanins aus dem Chlorophyll beim Behandeln des letzteren mit Salzs. als eine „Spaltung". Vff. erkannten diesen Vorgang als einen unter Einflufs von SS. sich in zwei Phasen vollziehenden „Abbau" des Chlorophylls, wobei zunächst Phylloxanthin u. als zweites Abbauprod. Phyllocyanin entsteht. Mit dem Abbau Hand in Hand geht eine Vermehrung der Absorptionsbänder, deren das Chlorophyll drei, das Phylloxanthin vier

und das Phyllocyanin 5 hat. — TSCHIRCH hätte seine „Vorstellung“, daſs Phyllocyanin in Phylloxanthin umzuwandeln ist, an der Hand direkter Verss. mit reinen Substanzen prüfen sollen. — TSCHIRCH nennt das ohne Zuhilfenahme von Alkohol (wenigstens nicht im Stadium der Behandlung mit Salzs.) gewonnene Prod. Phyllocyaninsäure. Denselben Namen schlug FRÉMY für das freie, aus dem Chlorhydrat gewonnene Phyllocyanin vor. SCHUNCK stellte Phyllocyanin durch Behandlung eines alkoh. Blätterextraktes mit Salzs. dar. Vff. halten für wahrscheinlich, daſs TSCHIRCH's Phyllocyanins. keine einheitliche Substanz ist, sondern ein Gemisch von Phyllocyanin mit nicht genügend vollständig getrennten Pflanzenfettsäuren. Nur die Gegenwart der letzteren ermöglicht die Rk. mit Cu ohne Zuhilfenahme anderer Säuren. Die Spektren der Phyllocyanins. und des Phyllocyanins sind nahezu identisch. — Durch Einw. von Alkalien bei 260° auf Chlorophyllan erhielt HOPPE-SEYLER einen Körper, der stickstofffrei sein und durch SS. zers. werden sollte, und den er Dichromatins. nannte. Vff. wiesen später nach, daſs sämtliche Chlorophyllderivate, mit Alkalien auf höhere Temperaturen erhitzt, eine prächtig krystallisierende, stickstoffhaltige Substanz liefern, die der genannten Dichromatins. sehr ähnlich ist (Spektrum) und auch durch SS. ähnlich jener verändert wird. Indessen ist das keine Zers., sondern Salzbildung. Vff. nannten diese Substanz Phylloporphyrin. TSCHIRCH erhielt durch Erhitzen von Alkalichlorophyll mit Alkalien eine Phyllopurpurins., die aber nach den Unterss. der Vff. ein Gemisch von verschiedenen Substanzen darstellt, u. aus der sich Phylloporphyrin in krystallisiertem Zustande isolieren läſst. TSCHIRCH's Zeichnung des Phylloporphyrinspektrums ist falsch; ebenso ist die Zeichnung des Hämatoporphyrinspektrums nicht ganz richtig. Die Vff. verwahren sich deshalb dagegen, daſs TSCHIRCH ihre Untersuchungsresultate über die Verwandtschaft von Blutfarbstoff u. Chlorophyll bestätigt gefunden habe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1347—52. 8/6. [4/5.] Kersal. Manchester.) HAEFCKE.

A. B. Griffiths, *Über die Zusammensetzung des roten Pigments von Amanita muscaria.* Das durch mehrfaches Auflösen in Chlf. und Abdampfen der Lsg. erhaltene Pigment ist eine rote, amorphe Substanz, $C_{19}H_{18}O_6$, unl. in W., l. in Chlf. u. Ä. Die Lsgg. dieses Pigments, welches vorläufig *Amanitin* genannt wird, zeigen im Spektroskop keine charakteristischen Absorptionsstreifen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1342. [8/6.*].) HESSE.

V. Jodin, *Latentes Leben der Samen.* Trockene Samen enthalten gewöhnlich noch 10—12% W. Dieser Wassergehalt ist zur Entw. der Keimung ungenügend, manche Forscher nehmen aber an, daſs dasselbe zur Erhaltung einer für das latente Leben der Samen genügenden, schwachen Atmung hinreichend sei. Dieses latente Leben wäre eine Art verlangsamtes Leben, welches durch seine Fortdauer den Verlust der Keimkraft infolge der Abnutzung u. Veränderung der organischen Substanz bewirken würde. Die vom Vf. angestellten Verss. scheinen diese Ansicht nicht zu bestätigen. 20 Erbsen, zusammen 3,580 g, welche ca. 11% W. enthielten, wurden unter einer Glasglocke in einem dunklen Schrank vier Jahre und sieben Monate über Quecksilber aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurde die Zus. der Luft festgestellt. Dieselbe bestand aus 0,11% CO_2, 20,83% O u. 79,06% N. Gesamtvolum: 149,10 ccm. Ein anderer Vers. wurde mit Samen der Gartenkresse angestellt mit ähnlichem Resultat. Ein dritter Vers. wurde folgendermaſsen angestellt: 20 Erbsen (zus. 3,645 g) wurden am 5. Sept. 1885 unter eine luftleere Röhre, welche mit Hg abgeschlossen war, gebracht. Nach $4^1/_2$ Jahren keimten von zehn herausgenommenen Erbsen noch acht, zwei verdarben. Nach $10^1/_4$ Jahren wurden die übrigen zehn Erbsen untersucht. Von diesen keimten zwei normal, zwei nur schwach u. unregelmäſsig, sechs verdarben, ohne zu keimen.

Vf. erklärt den Verlust der Keimkraft ohne Gewichtsänderung der Samen damit, dafs intramolekulare Veränderungen und Rkk. der protoplasmatischen Substanzen stattgefunden haben und vergleicht diese Erscheinung mit der Umwandlung einer amorphen Substanz in eine krystallinische. Es mufs noch untersucht werden, ob zum Hervorbringen dieser Modifikationen, welche während des latenten Lebens unabhängig von den aufgehobenen Atmungserscheinungen erfolgen, die Wassermenge von 10—12% notwendig ist, u. ob, wie GIGLIOLI es annimmt, die Samen in vollkommen trockenem Zustand ihre Keimkraft bewahren.

Armand Gautier macht zu diesen Beobachtungen folgende Bemerkungen: Ein Samenkorn, eine getrocknete Mikrobe etc. besitzen eine zum Leben geeignete Organisation, sie leben aber in Wirklichkeit nicht. Erst materielle Ursachen, wie Feuchtigkeit, Wärme, eine erste, mitgeteilte Vibration liefert ihnen die zur Realisierung ihrer virtuellen Energie notwendigen Bedingungen. Diese Ansichten, welche Vf. bereits vor vier Jahren geäufsert hat, erhalten durch die Verss. von JODIN eine wichtige Bestätigung. Dafs eine Anzahl der Samenkörner nach einigen Jahren ihre Keimkraft verlieren, ist nur eine Folge der Thatsache, dafs die prinzipiellen Bestandteile der Samen in einem Tensionszustand, in einer chemischen Potenz sich befinden. Diese Prinzipien modifizieren sich langsam, aber es ist kein Beweis dafür erbracht, dafs diese Modifikation eine Art Leben sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1349—52. [8/6.*].) HESSE.

G. Kassner, *Über vermehrte Sauerstoffabsorption des Blutes u. die therapeutische Verwendung des Sauerstoffes.* Die Unterss. von SCHLOESING FILS u. RICHARD (**96**. I. 833) haben u. a. ergeben, dafs die Schwimmblasenluft von Fischen 73,1—85,7% Sauerstoff enthält. Da anzunehmen ist, dafs dieser hohe Sauerstoffgehalt erst während des Emporziehens der Fische aus der Tiefe entstanden ist, schliefst Vf., dafs das Blut die Fähigkeit besitzt, 1. einen bedeutend höheren Betrag an Sauerstoff als an Stickstoff durch Absorption zu binden, 2. mehr Sauerstoff aufzunehmen, als zum Leben des Organismus unbedingt erforderlich ist, 3. dieses Plus an Sauerstoff bei Verminderung des auf den blutführenden Organen lastenden Druckes wieder ganz oder teilweise abzugeben. — An Stelle der jetzt üblichen therapeutischen Verwendung komprimierter Luft zur Anreicherung des Blutes an Sauerstoff empfiehlt Vf. die Verwendung von reinem Sauerstoff in luftdicht verschlossenen Zimmern. Hierbei wären die schädlichen Nebenwirkungen der komprimierten Luft, die dem blofs mechanisch gelösten Stickstoff zuzuschreiben sind, ausgeschlossen. (Apoth.-Ztg. **11**. 404—5. 6/6.) SIEGFRIED.

C. Paal, *Berichtigung* (vgl. **96**. I. 1280). Desamidonitrosopropeptone sind fast gar nicht l. in Methylalkohol, wl. in h. Methylalkohol, Desamidonitrosopeptone sind ll. in Methylalkohol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1536. 8/6. [25/5.].) HESSE.

Emil Cavazzani, *Weiteres über die Cerebrospinalflüssigkeit.* Die Cerebrospinalflüssigkeit enthält ebenso wie die Lymphe (vgl. RÖHMANN, **92**. II. 82) diastatisches Ferment, jedoch in viel geringerem Mafse. Durch die Cerebrospinalfl. vom Menschen und Hunden wurden aus Stärkekleister nur wenige Milligramme Zucker gebildet, während nach RÖHMANN Lymphe u. Blut in wenigen Stunden 0,2—0,4 g Traubenzucker aus Stärke bildet. — Die Unters. zweier Cerebrospinalfl. von hydrocephalischen Kindern ergab: Erste Fl.: Volum 205 ccm. D. 1,008. Rk. neutral. 80 ccm gaben nach HÜFNER's Methode 0,098‰ Harnstoff. Reduzierende Substanz durch Titrieren mit FEHLING'scher Lsg. 0,188‰. — Zweite Fl.: Volum 350 ccm. D. 1,006. Rk. neutral. Aus 200 ccm wurde bestimmt: Harnstoff 0,044‰, reduzierende Substanz 0,185‰, NaCl 4,479‰. Von Phosphaten waren nur Spuren vorhanden. — Bei Cerebrospinalfl. von Hunden wurde von neuem (vgl. CAVAZZANI, **92**. II. 874) bestätigt, dafs die D. u. Alkalinität morgens etwas gröfser als abends sind. (Centr.-Bl. f. Physiol. **10**. 145—47. 13/6. [29/5.] Padua. Lab. d. Physiologie.) SIEGFRIED.

A. Benedicenti, *Die Verbrennung in verdünnter Luft.* Mit Rücksicht auf die Physiologie der Atmung auf hohen Bergen beobachtet Vf. den Verbrauch an Öl u. die Produktion an CO_2 einer kleinen Lampe, einmal bei gewöhnlichem Luftdruck u. dann bei einem Druck von 360 mm Quecksilber, welcher einer Höhe von 6000 m entspricht. Durch die Anordnung des Vers. ist eine Beeinflussung durch wechselnde Temperatur oder durch Sauerstoffmangel ausgeschlossen. Aus den Versuchen ergiebt sich, daſs sowohl der Verbrauch an Öl als auch diesem entsprechend die Produktion von CO_2 bei vermindertem Druck wesentlich geringer sind. Die Differenzen zwischen dem jeweiligen Ölverbrauch und der CO_2-Erzeugung stimmen gut miteinander überein. Eine Differenz in der Produktion von Kohlenoxyd bei verschiedenen Drucken wird nicht beobachtet. — Demnach nimmt zwar die Intensität der Verbrennung durch Verminderung des Luftdruckes ab, die Verbrennung selbst ist aber, auch bei 6000 m Höhe, noch eine vollständige. (Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5.] **5**. I. 404—10. 17/5.) Fromm.

Th. Rumpf, *Über Ammoniakausscheidung. Vorläufige Mitteilung u. Erwiderung an Herrn Hallervordern.* Entgegen Hallervordern (**96**. I. 821) hält Vf. an seiner Meinung, daſs das Ammoniak die Funktion der Säureneutralisation im Körper nicht zu üben habe, fest. Denn die Ausscheidung der Schwefels. u. Phosphors. geht nicht der des Ammoniaks parallel. Ein Vers. an einem 41-jährigen Manne ergab, daſs von Ammoniumformiat 1,76%, -acetat 5,07%, -phosphat 29,98%, -sulfat 35,86%, -chlorid 43,25% des Ammoniakkomponenten durch den Harn ausgeschieden wurden. Von Säurekomponenten wurden ausgeschieden: Phosphors. 70,43%, Schwefels. 56,39%. Die Säurekomponenten waren also in gröſseren Mengen als die Ammoniakkomponenten ausgeschieden; ferner kamen die SS. viel schneller zur Ausscheidung, als das Ammoniak. — Von kohlensaurem Ammoniak, einem Hunde subkutan injiziert, wurde nur 0,37%, von citronensaurem Ammoniak 23,88%, von phosphorsaurem 87,43% durch den Harn ausgeschieden. — Ferner wurden von einem Hunde, der in sechs Tagen 45 g $(NH_4)_2SO_4$ per os erhielt, 149% des Ammoniaks und nur 43,0% der Schwefels. ausgeschieden. Allerdings war die Phosphorsäureausscheidung von 1,923 normal auf 2,99 gestiegen. Durch die Ammonsulfatzufuhr war die Ausscheidung des Harnstoffes wesentlich verringert. — Es ist daher festzuhalten, daſs die Ammoniaksalze mehr oder weniger in ihre Bestandteile zerlegt werden, u. daſs von den Säurekomponenten verschiedene Mengen je nach Bedarf u. nicht entsprechend der Menge des Ammoniaks ausgeschieden werden.

Die Verabreichung der Ammoniaksalze hat toxische Wirkungen, namentlich bei subkutaner Injektion. Dieselben sind am stärksten bei Ammoniumcarbonat u. äuſsern sich in Erbrechen, Speichelfluſs, groſser Hinfälligkeit, Tremor etc. (Virchow's Arch. **144**. 563—68. Hamburg.) Siegfried.

A. Chauveau, *Über die Art des chemischen Vorganges, durch welchen bei der Muskelthätigkeit die potentielle Energie in Arbeit verwandelt wird.* Die Unterss. des Vf. und seiner Mitarbeiter über die Energiestoffe des tierischen Muskels haben gezeigt, daſs die unmittelbaren Energiestoffe die Kohlehydrate sind, und daſs die Fette erst zu Kohlehydraten oxydiert werden müssen, ehe sie zur Arbeitsleistung des Muskels verwendet werden können. Bei dem Verbrauche der Kohlehydrate findet eine völlige Oxydation, bei der Bildung der Kohlehydrate aus den Fetten eine teilweise Oxydation statt. Die bei dieser unvollkommenen Oxydation frei gemachte Energie wird nicht bei der Muskelarbeit verwendet. Durch die Gröſse des respiratorischen Gaswechsels, des Verbrauches von Sauerstoff und der Produktion von Kohlens. ist die bei der Muskelthätigkeit verbrauchte Energie bestimmbar. Diese ist in dem Falle, wenn der Muskel ein Gewicht hebt, gleich der äuſseren Arbeit, welche durch das Heben des Gewichtes geleistet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1303—9. [8/6.].) Siegfried.

Max Mosse, *Zur Kenntnis des Umfanges der zuckerbildenden Funktion der Leber.* Während SEEGEN behauptet, daſs das aus der Leber strömende Blut bis 100 % und darüber mehr Traubenzucker enthält als das einströmende, zeigen die Verss. des Vf., daſs das Blut der Lebervene nur wenig mehr Zucker enthält als das der Arteria cruralis. Versuchstiere waren Hunde, die 24 Stunden gehungert hatten, und ein Hammel. Das bei schwacher Morphinnarkose der Lebervene durch Katheter und der Arteria cruralis durch Kanüle entnommene Blut wurde durch Ammoniumoxalatlsg. vor Gerinnung geschützt und mit Metaphosphors. vor der Zuckerbestimmung nach ALLIHN enteiweiſst. Im Mittel enthielten 100 ccm Arterienblut 0,093 g, 100 ccm Lebervenenblut 0,107 g Zucker. (PFLÜGER's Archiv **63**. 613—21. Berlin. Tierphysiol. Labor. d. landwirtschaftl. Hochschule.) SIEGFRIED.

D. Lo Monaco, *Über die physiologische Wirkung einiger Satoninderivate.* (Forts. von S. 50.) Das *Desmotroposantonin* bringt bei Dosen bis zu 10 cg bei Fröschen eine Abschwächung der freiwilligen Bewegung hervor. Bei gröſseren Dosen (20 cg) tritt der Tod mit den Symptomen motorischer Paralyse ein. Das Herz ist das letzte Organ, welches von dieser Verb. angegriffen wird. Die Einw. dieser Verb. auf Mammiferen ist ähnlich der auf Frösche, nur ist der paralytische Zustand nicht so deutlich. Die Wirkung des Desmotroposantonins ist demnach beträchtlich verschieden von der des Santonins. — Das *Isodesmotroposantonin* wirkt auf Frösche u. Mammiferen genau so, wie Desmotroposantonin. — *Hyposantonin* bringt bei Fröschen eine konvulsivische Einw. hervor, ist viel giftiger als Desmotroposantonin und wirkt auf das Herz. — *Isohyposantonin* wirkt genau so wie das eben beschriebene Isomere. — *Santoninamin* ist das giftigste aller Santoninderivate; tödliche Dosen rufen bei Fröschen meist Überreizung, dann Schwächungen der freiwilligen Bewegungen u. der Hauptreflexe hervor. Bei nichttödlichen Dosen wird der Frosch nach einigen Tagen konvulsivischer Einw. wieder normal. Konvulsivische Wirkungen treten bei Säugetieren mit dieser Substanz schon bei so geringen Dosen ein, daſs man an die stärksten Alkaloide erinnert wird. (Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5.] **5**. I. 366—74.) FROMM.

D. Lo Monaco, *Über die physiologische Wirkung der vier santonigen Säuren.* Die dextrosantonige Säure übt weder bei Fröschen, noch bei Säugetieren irgend eine Einwirkung auf die Herzfunktionen aus. Der Verlauf der Vergiftung ist ein ähnlicher, wie beim Desmotroposantonin; nach einer leichten Narkose folgt eine allgemeine Paralyse und dann der Tod in völliger Anästhesie durch Aufhören der Atmung. — Die übrigen santonigen SS. verhalten sich ebenso. — Dimethylnaphtol, ein Spaltungsprod. der santonigen SS., bringt intensive Erscheinungen motorischer Paralyse schon in kleinen Dosen, ähnlich dem Santoninamin, hervor; Propionsäure, das andere Spaltungsprod., ist sehr viel weniger giftig. — Vf. stellt die Santoninabkömmlinge nach ihren Wirkungen in pharmakologische Gruppen zusammen. In der ersten Gruppe werden vereinigt Hyposantonin, Santonin und Santoninamin. Hyposantonin soll nach Vf. einen erregenden Kern darstellen, dessen Wirkungen im Santonin durch die Ggw. einer Ketongruppe etwas abgeschwächt, dagegen im Santoninamin durch die Ggw. der Aminogruppe verstärkt werden. — In einer zweiten Gruppe werden Desmotroposantonin, Isodesmotroposantonin und die santonigen SS. zusammengefaſst, welche alle paralysierend wirken und alle durch alicyklisch gebundenes Hydroxyl ausgezeichnet sind. — Das Dimethylnaphtol wird nicht zur vorigen Gruppe gerechnet, weil es aromatisch gebundenes Hydroxyl enthält, obwohl auch diese Verb. paralysierend wirkt. (Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5.] **5**. I. 410 bis 416. 17/5.) FROMM.

Lodovico Béccari und **Enrico Rimini**, *Über die biologische Wirkung einiger neuer Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes.* Das von A. ANGELI (vgl. **96**. I. 799) beschriebene Salz des Nitrohydroxylamins $Na_2N_2O_3$ wird auf seine biologischen

Wirkungen untersucht. Die rote Farbe des verd. Hundeblutes wird durch diese Verb. in rotbraun verwandelt; hierbei verschwindet die Linie des Sauerstoffhämoglobins im Absorptionsspektrum zwar nicht, wird aber erheblich schwächer. Durch Behandlung mit Reduktionsmitteln verliert ein solches Blut die zwei Absorptionslinien nicht; es liegt also eine Modifikation des Sauerstoffhämoglobins vor, welche gegen Reduktionsmittel beständig ist, möglicherweise das Stickoxydhämoglobin von HERMANN und HOPPE-SEYLER. — Frösche werden durch Dosen von 0,005—0,02 g von tonischen Krämpfen befallen, welche sich von Zeit zu Zeit wiederholen, und welche durch freiwillige Bewegungen ausgelöst werden. Dann wird die Reflexerregbarkeit schwächer und hört ganz auf. Das Tier stirbt im Zustande äufserster Schwäche, die Atmung bleibt stehen, das Herz schlägt schwach und langsam weiter u. bleibt zuletzt in Systole. Weifse Mäuse ertragen ohne merklichen Schaden Dosen unter 1 cg, durch 1—2 cg sterben sie in 2—4, durch 5 cg in 1 Stunde. Die Haupterscheinungen sind allgemeine Erstarrung, Blässe der Haut, langsame und schwere Atmung, Abnahme der Empfindung und Erregbarkeit. Aus dem ganzen Bilde der Vergiftungserscheinungen schliefsen Vff., dafs der Tod wahrscheinlich nicht allein durch Blutveränderung eintritt. (Annali Chim. Farm. **23**. 241—46. Juni. [27/4.] Bologna. Lab. d. Prof. ALBERTONE.) FROMM.

Orazio Modica, *Pharmakologische Untersuchungen über Hydramide und die isomeren Basen mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zwischen Wirkung und Konstitution. II. Furfuramid und Furfurin* (vergl. **95**. I. 45). Furfurin wird im tierischen Organismus (Hund) zers., das Molekül wird zerstört, die Furfuramidgruppen gehen in SS. über; Pyromucins. wurde nachgewiesen. Die Zersetzungsprodd. des Furfurins haben keine konvulsivische Wirkung; diese Wirkung wird daher vom Furfurin vor der Zers. ausgeübt. Vf. schreibt die Wirkung den beiden Imidogruppen zu. — Auch Furfuramid spaltet sich im Organismus wie Furfurin. Furfuramid zeigt aber keine Wirkung, weil es unl. ist, und weil seine Spaltungsprodd. nicht wirksam sind. (Annali Chim. Farm. **23**. 247—53. Juni. Catania. Univ.-Lab. f. experiment. Pharmakol. d. Prof. A. CURCI.) FROMM.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Schulze, *Ordnung der Mineralien nach dem periodischen Systeme der Elemente.* Erste Hauptabteilung. (Einfache Stoffe und Legierungen.)

1. Klasse. Elemente. 1. Gruppe des Kupfers (1''): Kupfer, Silber, Silberamalgam, Gold, Goldamalgam. 2. Gruppe des Zinks (2''): Zink, Quecksilber. 3. Gruppe des Kohlenstoffs (4): Diamant, Graphit. 4. Gruppe des Germaniums (4''): Zinn, Blei. 5. Gruppe des Arsens (5''): Arsen, Antimon, Arsenantimon, Wismut, Tetradymit 6. Gruppe des Sauerstoffs (6) und Selens (6''): Schwefel, Selen, Selenschwefel, Tellur. 7. Gruppe des Eisens (8'), Kobalts (9') u. Nickels (10'): Eisen, Ruthenium, Osmium; Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin.

Zweite Hauptabteilung. (Binäre Verbindungen.)

2. Klasse. Thiodide (5''. 6. 6''): 1. O. Arside (5''). 2. O. Stibide (5''). 3. O. Bismutide (5''). 4. O. Oxyde (6). 5. O. Sulfide (6). 6. O. Selenide (6''). 7. O. Telluride (6''). 3. Klasse. Haloide (7. 7''): 1. O. Fluoride (7). 2. O. Chloride (7). 3. O. Bromide (7''). 4. O. Jodide (7'').

Dritte Hauptabteilung. (Salze.)

4. Klasse. Oxysalze (6). 1. Unterklasse (Säureradikal einwertig). 1. O. Hydrate: Wasser, HOH, Brucit, $[HO]_2Mg$, Pyrochlorit, $[HO]_2Mn$. — 2. Unterklasse (Säureradikal dreiwertig). 2. O. Borate (3): Sassolin, $B[OH]_3$ etc. 3. O. Alumate (3): Hydrargillit, $Al[OH]_3$, Diaspor, AlOOH, Spinell, $[AlOO]_2Mg$. 4. O. Arsite (5'').

5. O. Stibite (5''). 6. O. Chromite (6'): Chromit, $[(Cr,Fe)OO]_2(FeCr)$. 7. O. Mangite (7'): Manganit, $MnOOH$. 8. O. Ferrite (8'): Limonit, $Fe[OH]_3$, Pyrrhosiderit, $FeOOH$, Magnetit, $[FeOO]_2Fe$, Xanthosiderit, $Fe_2O[OH]_4$, Phäosiderit, $Fe_4O_3[OH]_6$. — 3. Unterklasse (Säureradikal vierwertig). 9. O. Carbonate (4). 10. O. Silikate (4): Zirkon, SiO_4Zr. 11. O. Titanate (4'): Rutil, TiO_4Ti. 12. O. Zirkonate (4'). 13. O. Thorate (4'). 14. O. Stannate (4''): Kassiterit, SnO_4Sn. 15. O. Selenite (6''): Chalkomenit, $SeOO_2Cu.2H_2O$. 16. O. Manganite (7'): Braunit, $MnOO_3Mn$, Hausmannit, $MnOO_3Mn_2O$. — 4. Unterklasse (Säureradikal fünfwertig). 17. O. Nitrate (5). 18. O. Phosphate (5). 19. O. Vanadate (5'). 20. O. Niobate (5'). 21. O. Tantalate (5'). 22. O. Arsate (5''). 23. O. Stibate (5''). — 5. Unterklasse (Säureradikal sechswertig). 24. O. Sulfate (6). 25. O. Chromate (6'). 26. O. Molybdate (6'). 27. O. Wolframate (6'). 28. O. Uranate (6'). 29. O. Selenate (6'').

5. Klasse. Sulfosalze (6). 1. Unterklasse (Säureradikal dreiwertig). 1. O. Sulfarsite (5''). 2. Sulfostibite (5''). 3. O. Sulfobismutite (5''). 4. O. Sulfochromate (6'): Daubreelith, $[CrSS]_2Fe$. 5. O. Sulfoferrite (8'). 6. O. Sulfokobaltite (9'): Carrolit, $[CoSS]_2Cu$. — 2. Unterklasse (Säureradikal vierwertig). 7. O. Sulfostannate (4''): Zinnkies, SnS_4FeCu_2. — 3. Unterklasse (Säureradikal fünfwertig). 8. O. Sulfarsate (5''). 9. O. Sulfostibate (5'').

Anhang. Phytolithe. (Z. Krystall. **26**. 189—91. Marburg.) HAZARD.

S. L. Penfield und **J. H. Pratt**, *Einfluſs der wechselseitigen Ersetzung von Mangan und Eisen auf die optischen Eigenschaften des Lithiophilits und Triphylins.* Die Vff. fanden an nach den Spaltungsflächen orientierten Schliffen, daſs mit der Abnahme des Eisens eine solche der Werte der Brechungsindizes verbunden ist, und daſs sich ebenso die Winkel der optischen Axen rapid ändern. Sie stellen ihre Resultate in einer Kurve zusammen, indem sie die Prozente FeO als Ordinaten und die optischen Axenwinkel 2V für gelbes Licht, gemessen in Graden über der Axe b als Abscissen benutzen. Nach dieser Kurve kann man annehmen, daſs mit einer Zunahme des FeO über 35 % 2V den Wert 180° annehmen, d. h. daſs das Mineral wieder einaxig werden würde, aber negativ mit c als optische Axe, und daſs mit noch gröſserem FeO-Gehalt die optischen Axen im Pinakoid (010) auseinandergehen würden. Die Ebenen der optischen Axen für Glieder des Lithiophilitendes der Reihe ist (001), für sich dem Triphylin nähernde Zwischenglieder (100) und für das reine Triphylinmaterial ist zu erwarten, daſs sie parallel (010) gelegen sein wird. (Z. Krystall. **26**. 130—33. New-Haven, Connecticut.) HAZARD.

E. Weinschenk, *Über Epidot und Zoisit. (Mit 7 Figuren).* Vf. nimmt, um die Beziehungen zwischen Epidot u. Zoisit sichtbar zu machen, nach dem Vorgange BRÖGGER's die jetzige c-Axe des Zoisits als b-Axe u. die b-Axe desselben als a-Axe, ferner beim Epidot als Basis die Fläche ($\bar{1}02$), dann erhält man für den Zoisit 2,9158 : 1 : 1,7900 und für den Epidot 2,8914 : 1 : 1,8057, sowie ac = 81° 3'. Da an dieser Stelle auf die optischen Eigentümlichkeiten nicht eingegangen werden kann, sei nur noch erwähnt, daſs Vf. für alle monoklinen Glieder der Zoisit-Epidotgruppe, welche durch ihre chemische Zus. sich dem rhombischen Zoisit nähern, optisch positiv sind und schwächere Licht- und Doppelbrechung besitzen, als der eigentliche Epidot, den neuen Namen Klinozoisit vorschlägt. Es kamen zur genaueren Unters.: 1. *Epidot* vom Rothenkopf. Das licht himbeerrote Mineral weist einen weit geringeren Gehalt an Fe_2O_3 auf, als er bis jetzt jemals bei einem Epidot nachgewiesen ist, da es aber noch optisch negativ ist, gehört es zweifellos zum Epidot und ist als zwischen Epidot und Klinozoisit stehendes Glied zu betrachten. — 2. *Klinozoisit* von der Goslerwand in Prägraten. Diese vom Vf. aufgefundene Varietät tritt gemengt mit einem nahezu farblosen Diopsid in derbem Kalifeldspat eingewachsen auf, u. zwar ist dieses Aggregat eine Kontaktbildung zunächst am Serpentin. In seinem Bestand enthält

das Mineral weniger Fe_2O_3 als unzweifelhaft echte Zoisite, in seinem Habitus ist es dem Epidot ähnlich, u. zwar entweder tafelig oder prismatisch oder es besitzt einen mehr gerundeten Querschnitt u. zeigt zahlreichere, stark gestreifte Formen der orthodiagonalen Zone. Die licht rosafarbenen Krystalle sind teils einfach, teils verzwillingt und weisen auf: (100), (001), ($\bar{1}$01), (101), (301), ($\bar{3}$01), (111), (133), (210), (410), ($\bar{1}$11), ($\bar{2}$12). Wie schon erwähnt, ist das Mineral optisch positiv. — 3. *Zoisit* vom Gorner Gletscher bei Zermatt. Das grobstengelige bis strahlige, lichtgrüne Mineral bildet Nester im Amphibolit und besitzt eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (100) gegen der die nach (001) stark zurücktritt. Die Analyse rührt von SCHWAGER her. Licht- und Doppelbrechung ergaben sich vielleicht im Zusammenhang mit dem für einen Zoisit etwas hohen Fe_2O_3-Gehalt auffallend hoch. — 4. *Zoisit* von der Kleinitz bei Prägraten. In einer an Chrom und Titan reichen Schicht fand sich das Mineral smaragdgrün gefärbt u. in Carbonate eingewachsen, so daſs es isoliert werden konnte. Seine optischen Eigenschaften sind die für den Zoisit normalen. Die Analyse wurde von NAGEL ausgeführt. — Aus den angestellten Unterss. geht hervor, daſs sich das Axenverhältnis beim Epidot nicht merklich mit dem Fe-Gehalt ändert, und daſs Epidot u. Zoisit im Verhältnis der Dimorphie zu einander stehen, indem der Klinozoisit ein chemisch mit dem Zoisit übereinstimmendes Glied der monoklinen Epidotreihe darstellt. Die MALLARD'sche Theorie vermag die optischen Erscheinungen nicht genügend zu erklären, so daſs die Analogie mit der Feldspatgruppe zunächst eine sehr unvollkommene bleibt. Hingewiesen muſs noch darauf werden, daſs die Epidotanalysen zu den widerspruchsvollsten gehören, daſs also zunächst danach gestrebt werden muſs, das zu untersuchende Material vollständig rein zu erhalten. Die Unterscheidung von Epidot und Zoisit ist in vielen Fällen nach alledem durchaus nicht einfach, da nur die Feststellung der optischen Verhältnisse zum Ziele führt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O	D^{18}.
1.	38,60	31,71	3,52	—	0,35	Sp.	—	24,22	1,95	3,3985
2.	39,06	32,57	1,68	—	0,29	Sp.	—	24,53	2,01	3,3720
3.	39,31	32,48	2,78	—	—	—	0,22	23,07	2,54	3,3720
4.	39,42	33,23	1,07	0,41	—	—	—	24,25	2,11	3,3410.

(Z. Krystall. **26.** 156—77. München. Mineral. Inst.) HAZARD.

L. Brugnatelli und **C. Montemartini**, *Über den Dimorphismus des Kaliumfluoborats KBF_4.* (Vergl. **94.** I. 1047). Auſser der regulären Modifikation wurde eine rhombische erhalten, wenn eine Lsg. in der Kälte verdunstete oder eine warme, ziemlich konz. sich abkühlte. 2,7898 : 1 : 1,2830. Kleine farblose, durchsichtige, nach (100) prismatische, diamantglänzende Krystalle mit (001), (100), (010), (011), (110), (102), (111) u. (122). (Z. Krystall. **26.** 198. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

L. Colomba, *Über den Glaukophan von Beaume, oberes Thal der Dora Riparia.* Der Glaukophan findet sich in Schiefer u. Kalkstein. Die Krystalle sind nach (001) verlängert und weisen neben {110} und {010} nur unsicher {101} und {011} auf. Das Pulver giebt die Rkk. auf Fe_2O_3, aber nach Digerieren mit HCl ergaben sich:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Summe
56,48	14,60	9,36	2,12	8,27	8,29	Spur	99,11

Der nach dem Vf. primäre Glaukophan ist oft in Chlorit, Feldspat u. Hämatit umgewandelt. (Atti R. Accad. Torino **29.** Disp. 9. 272. 1893—94. Turin; Z. Krystall. **26.** 215—16. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

L. Michel, *Künstliche Darstellung von Powellit.* Durch Zusammenschmelzen von 6 Tln. MoO_4Na_2, 1 Tl. WO_4Na_2, 3 Tle. $CaCl_2$ u. 2 Tle. NaCl erhielt der Vf. bis 2 mm groſse, tetragonale Krystalle, a : c = 1 : 1,5449, D. 4,61, positive Doppelbrechung, {001}, {111}, {101}, Zus.:

MoO_3	WO_3	CaO
62,37	10,23	26,41.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **17**. 612. 1894. Paris; Z. Krystall. **26**. 224. Ref. GROTH.)
HAZARD.

A. de Schulten, *Künstliche Darstellung eines Na-Mg-Chlorocarbonats und eines Doppelcarbonats derselben Basen, des Darapskits und Hydrargillits.* Das *Chlorocarbonat* erhält man, wenn man auf dem Wasserbade 7—8 Stunden in einer verstöpselten Flasche eine Lsg. erhitzt, welche 20 g wasserfreies Natriumcarbonat und 150 g Chlornatrium enthält, welch' letzteres in 500 g W. mit 15 g Chlormagnesium, gel. in 50 g W., enthalten ist. Es bildet reguläre Oktaeder, hat die Zus. Na_2CO_3, $MgCO_3$,NaCl, wird von k. W. angegriffen und zers. sich bei Rotglut. D^{15}. 2,377. Vielleicht ist es identisch mit dem im Boraxsee in Californien gefundenen Northupit. — Um das *Doppelcarbonat* zu erhalten, wurden 100 g wasserfreies Natriumcarbonat in 400 g W. gelöst, dem eine Lsg. von 20 g $Mg(NO_3)_2$ + 6aq. in 50 g W. zugefügt war. Die Lsg. wurde 4—5 Stdn. in einer geschlossenen Flasche auf dem Wasserbade erhitzt. Die erhaltenen Rhomboeder haben die Zus. Na_2CO_3,$MgOCO_2$. D^{15}. 2,729. — *Darapskit* wurde dargestellt, indem 250 g Na_2SO_4 + 10aq. in 500 g h. W. gel. wurden, dem 400 g Natriumcarbonat zugefügt wurden und indem man die filtrierte Fl. langsam kalt werden liefs. Das Salz hält sich bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° verliert es sein W. D^{15}. 2,197. Seine monoklinen Krystalle sind nach (100) verlängert und weisen auf (001), (010), (110), (101), (302), ($\bar{2}$01). — Hydrargillit wurde in guten Krystallen dargestellt, indem man Thonerdehydrat in einer Flasche 15 Stdn. lang auf dem Wasserbad aus reichlicher, h., ammoniakal. Lsg. zum Nd. brachte. Man hat darauf zu achten, dafs das Ammoniak nicht zu rasch entweicht. Noch besser wurden die Krystalle, wenn die Fällung aus h., alk. Lsg. durch Kohlens. vorgenommen wurde. Die Krystallisation beginnt nach 8 bis 10 Stunden. Zusammensetzung:

Al_2O_3	H_2O	SiO_2	Summe
64,47	34,76	0,53	99,76.

D. 2,423. Die Krystalle stellen glänzende, klare, monokline, bald verlängerte, bald stark verkürzte Prismen dar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. I. 1427—29. 15/6.)
HAZARD.

A. Lacroix, *Seltene Mineralien des Gletschers von la Meije.* Die seit einigen Jahren beobachteten Mineralien treten in Spalten von Gängen eines Albitgranits auf. Es sind: *Anatas*, dessen stahlgraue Krystalle nur in dünnen Platten schwach durchsichtig und blau werden. *Brookit* bildet stahlgraue, lebhaft glänzende Krystalle, die ihren charakteristischen Habitus durch das Vorherrschen der Pyramide {321} erhalten und nicht auffallend verlängert oder abgeplattet sind. *Turnerit* gehört zu den seltensten Mineralien der Alpen. Er bildet entweder blafs gelbrote oder gelbbraune oder hell rotbraune Krystalle von der Gestalt schiefwinkeliger Parallelepipede oder aber sehr blafsgelbe, auffallend nach 100 verlängerte u. oft nach dieser Richtung abgeplattete Formen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. I. 1429—31.) HAZARD.

Carl Ochsenius, *Steinölbildung.* Durch die Verss. von ENGLER ist bewiesen, dafs aus tierischen Substanzen auch in Abwesenheit von Salzen ein dem Steinöl nahestehendes Prod. durch Dest. unter Druck gewonnen werden kann. Der vom Vf. schon mehrfach betonte Einflufs der Mutterlaugensalze auf die Petroleumbildung ist trotzdem nicht zu verkennen. Durch das Eindringen von Mutterlaugensalzen in abgeschlossene Buchten wird alles Tier- und Pflanzenleben schnell vernichtet und dadurch Material für die Petroleumbildung bereitet. Die Salze bewirken einen Übergang der tierischen Stoffe in KW-stoffe schon bei niedrigeren Drucken u. niedrigeren

Temperaturen. Die bei der Zers. der tierischen Kadavaver entstehende Kohle und das Ammoniak werden durch das Chlornatrium der Mutterlaugensalze in Stoffe, zunächst in Salmiak und Natriumcarbonat verwandelt. Durch die M laugensalze werden die bei Dest. unter Druck entstehenden ungesättigten KW in eigentliches Petroleum umgewandelt. Zum Beweise hierfür beruft sich auf die Versuche von Heusler, der durch die Einw. von wasserfreiem Alu chlorid die KW-stoffe des Engler'schen Druckdestillates in eigentliches Petr übergeführt hat. Der Vf. hat die Ggw. von Aluminiumchlorid in den Begleit des Peiner Petroleums nachgewiesen. Durch die entwässernde Einw. der M laugensalze kann nach Ansicht des Vfs. das Aluminiumchlorid in wasserfreie stande abgeschieden worden sein und dann das zunächst aus den Fetten entst Bitumen in eigentliches Steinöl verwandelt haben. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 55. 201—3.

Bodländ

M. T. Lecco, *Über das Vorkommen von Jod im Wasser.* In der ne Litteratur wird ein J-Gehalt aufser bei den J-haltigen Kochsalzwässern gewöh nur beim Meerwasser erwähnt, während die ältere Litteratur bis zu den 50er J angiebt, dafs sich J im Boden, in der Luft, in der Mehrzahl tierischer und pf licher Nahrungsmittel und in fast allen natürlichen Wässern vorfinde. Man gi weit, den Cretinismus und die Kropfbildung auf die Abwesenheit von J im W. in der Luft der betreffenden Gegenden zurückzuführen. Die Reaktion auf J mi HNO_2 und CS_2 ist so scharf, dafs man fast immer jene Mengen von J, die si J-haltigen NaCl-Wässern vorfinden, direkt nachweisen kann. Auch bei Mi wässern mit nur 0,1 mg J im Liter läfst sich J ohne vorgängiges Eindampfen gr Quantitäten direkt nachweisen und kolorimetrisch bestimmen, wie sich durch K trollen nach der bisher üblichen Methode beweisen liefs. Es hat sich gezeigt, die in den Quellenanalysen aufgeführten J-Gehalte mancher Mineralwässer viel hoch sind. In guten Belgrader Trinkwässern war es leicht, J nachzuweisen, u. durch Einengen von 5 l auf 100 ccm, während von den untersuchten zwölf St brunnenwässern mit schlechtem W. nur in einem Spuren J vorkamen. Viell kommt dem J irgend welche hygienische Bedeutung zu. (Z. Anal. Chem. 35. bis 322. [Dezember 1895.] Belgrad. Chem. Staatslab.) Hefelmann

Analytische Chemie.

L. L. de Koninck, *Über die Kontrolle der Graduierung gasometrischer App rate.* Vf. betont die Notwendigkeit, die graduierten Gasmefsröhren hinsichtlich bei ihrer Graduierung angewendeten Volumeinheit zu prüfen, insofern einem Teil Graduierungen das scheinbare Gewicht eines Kubikzentimeters W. (Millimohr = 1 g W. bei 15° C., bestimmt durch Wägung in der Luft mit Messinggewichten) Grunde liegt, während ein anderer Teil sich auf den wahren Kubikzentimeter bez 100 mM sind = 100,2 ccm. — Der zweite Punkt, welcher zu beachten ist, ist Regelmäfsigkeit der Graduierung. Bei Mefsröhren und Eudiometern, welche ei seitig geschlossen sind, kann man die Graduierung nicht einfach durch Einf eines bekannten Wasservolums prüfen, weil dann der Meniskus im umgekehr Sinne gerichtet sein würde, wie es bei der Messung eines Gases der Fall ist, wo Öffnung der Röhre sich unten befindet (s. Fig. 29 u. 30). Um diese Schwierig zu beseitigen, benutzt Vf. den einfachen App. Fig. 31. Der Stopfen mit den ka laren Röhren *A* und *B* wird in die Öffnung der Mefsröhre eingesetzt, nachdem selbe vollkommen mit W. gefüllt ist. Das überflüssige W. fliefst beim Zustop durch *B* ab. Man läfst dann durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes lang Luftblasen eintreten, bis ein bestimmtes Volum erreicht ist. Das aus *B* während

lossene gleiche Volum Wasser wird gewogen. Dafs Eudiometer in der Praxis **cheinlich** häufig ohne Berücksichtigung der umgekehrten Stellung des Meniskus **mkehrung** der Röhre graduiert werden, geht aus der Prüfung von zwei Gas-**öhren** hervor, deren Resultat Vf. mitteilt. — Als sehr einfaches Mittel zur vor-**en** **Kontrolle** von graduierten Röhren empfiehlt Vf., die Entfernung zwischen **Nullpunkte** und der Marke 10 oder 20 mit einem Zirkel genau abzumessen, u. **nachzusehen**, ob die folgenden gleichen Volumintervalle dieselbe Länge haben. **as** **der Fall**, so ist der Apparat sicher schlecht graduiert, da es unmöglich ist, **en** **von** **konstantem** Durchschnitt herzustellen. (Chem.-Ztg. **20**. 460—61. 10/6. **ch. Inst. für analyt.** Chem. der Univ.) MEYER.

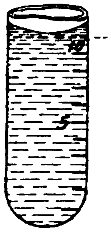
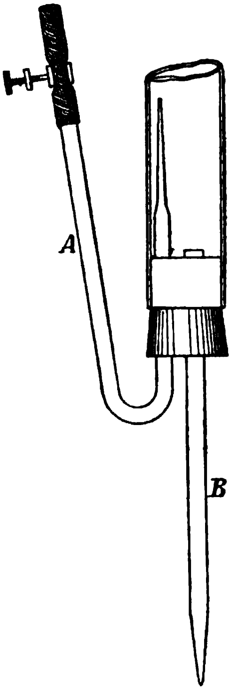


Fig. 29.



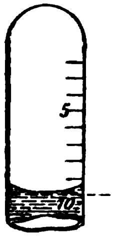


Fig. 30.

Fig. 31.

Otto Buss, *Beiträge zur Spektralanalyse einiger toxikologisch und pharmakog-tisch wichtiger Farbstoffe, mit besonderer Berücksichtigung des Ultravioletts.* Die **eit sucht** die Frage zu lösen, ob es nicht möglich sei, durch Anwendung des **aviolетten** Spektrums für Farbstoffe, die im sichtbaren Teile des Spektrums ähn-**e Rkk.** zeigen, ferner für die nicht charakterisierbaren gelben Farbstoffe charak-**stische** Spektralrkk. zu finden und unter Beiziehung von durch chemische Ver-**erungen** verursachten Farbenumschlägen ein Unterscheidungsverfahren für diese **bstoffe** anzugeben. Die Unterss. sind zunächst im Interesse der Nahrungsmittel-**mie** angestellt und sollen in zweiter Linie zur Klärung der derzeitigen Ansichten **die** Absorptionsfähigkeit mancher gelber u. grüner Farbstoffe für ultraviolettes **t** beitragen. — **Methodik.** Vf. wendete zwei Beobachtungsverfahren an. Die **jektiven** optischen Beobachtungen wurden mit dem BROWNING-SORBY'schen Spek-

tralokular in der verbesserten ZEISS'schen Form vorgenommen. Die Ausführung schah nach G. KRAUS' und A. TSCHIRCH's Vorschrift; als Lichtquelle diente Au sches Gasglühlicht, und die Aufzeichnung der Spektra geschah in TSCHIRCH's K Als objektives Darstellungsmittel wurde die Spektralphotographie mit dem Q spektrographen benutzt, zumeist nach V. SCHUMANN's und J. M. EDER's Ang Zur Photographie bewährten sich OTTO PERUTZ's Trockenplatten (18 × 6,5), entwickelt wurde mit p-Amidophenol der Zus.: 1 l W.; 5 g p-Amidophenol; Na_2SO_3; 25 g K_2CO_3. Reguliert wurde der Entwickler durch KOH-Lsg. als schleuniger und KBr-Lsg. als Verzögerer. — Für jeden Farbstoff wurden die von SS., Alkalien, Schwefelalkalien versucht, die Bildung einiger Metallsalze, Oxydation, eine Reduktion, eine Diazotierung, ferner die Rkk. mit Br, J, NH_3, K_4FeCy_6 u. K_2HgJ_4. Ebenso wurde jeder Farbstoff auf seine Löslichkeit in W., Ä., Chlf., CS_2, Essigäther, Amylalkohol, Bzl., Toluol, Anilin u. PAe. geprüft. — ausführliche spezielle Teil behandelt in vorliegendem Abschnitt die gelben und Farbstoffe. (Forts. folgt.) (Forsch.-Ber. üb. Lebensmittel u. ihre Bez. z. Hyg. 163—82. Bern, Pharm. Inst. d. Univ. Mitgeteilt von TSCHIRCH.) HEFELMANN

O. Eberhard, *Die Trockensubstanzbestimmung in Wässern und die Massenun- suchung von Trinkwässern.* Die Bestimmung der Trockensubstanz in Wässern dadurch erschwert, dafs der Rückstand sehr hygroskopisch ist. Vf. hat deshalb für Schalen von der üblichen Gröfse passendes Wägeglas hergestellt, welches zwei möglichst genau übereinander passenden gläsernen Abdampfschalen besteht. Aufserdem führt Vf. an, welche Bestimmungen bei schnell auszuführenden Massenuntersuchungen von Trinkwässern nach seiner Ansicht wünschenswert sind, u. welche nicht. (Chem.-Ztg. **20**. 480. 17/6. Ludwigslust.) MEYER

M. Heidenreich, *Quantitative Analyse durch Elektrolyse.* Vf. unterzog die E. SMITH gegebenen Vorschriften einer Nachprüfung, um dieselben hinsichtlich Spannung und der Stromquellen zu ergänzen und so allseitig definierte Arbeitsmethoden zu erhalten. Zu den ausgeführten Bestimmungen wurden mattierte Platinschalen verwendet, in denen 120 ccm Fl. 100 qcm Platinoberfläche bedeckten. andere Elektrode wurde eine Scheibenelektrode gewählt. *Eisen* wurde aus citronsaurer Lsg. gefällt; angewendet etwa 0,3—0,57 g MOHR'sches Salz, 50 ccm 10% Lsg. von citronensaurem Na, 2 ccm 10%ig. Citronens.; Gesamtvolum der Fl. 120 ccm ND 100 = 0,60—0,97 Amp.; 4,3—5,6 Volt; Dauer 4—6½ Stdn., in fünf Versuchen wurde 14,17—14,30% Fe gefunden (MOHR'sches Salz enthält 14,29% Fe. D. R. Die Ndd. enthielten C, dessen Menge nicht näher vom Vf. angegeben wird. Anwendung von Ferrikaliumoxalat unter den obigen Bedingungen wurde 11,68 11,87% Fe statt 11,35% gefunden. — *Kupfer* wurde nach SMITH's Vorschrift gef mit 2,4—2,6 Volt wurden binnen 17 Stunden 25,26 und 25,41%, mit 2,8—3,0 V 25,31—25,38% Cu statt 25,29% erhalten; am Schlufs der Operation war das schwammig und dunkelrot. — *Kadmium* konnte weder aus essigsaurer, noch phosphorsaurer Lsg. in befriedigender Weise niedergeschlagen werden. — *Silber* sich in Na_2HPO_4 u. wenig HN_3-haltiger Lsg. nicht bestimmen, es schied sich schwammig ab. — *Molybdän* war nach dem Verf. von SMITH selbst nach 85 S noch nicht quantitativ gefällt. — *Uran* liefs sich aus essigsaurer Lsg. nicht abscheiden. — Trennung des *Bleies* von *Quecksilber*, ausgeführt in 120 ccm Fl., worin 20—30 ccm HNO_3 (D. 1,3—1,4) ND 100 = 0,2—0,5 Amp., bei weniger HNO_3 blättert PbO_2 — Trennung von Ag und Pb war nicht ausführbar. — Trennung von *Kupfer* *Zink* liefs sich erreichen, wenn etwa 4 ccm HNO_3 (D. 1,3) in 120 ccm Fl. vorhanden und die Spannung <1,4 Vol. Nach 18—20 Stunden ist die Trennung beendet. *Kupfer* und *Kadmium* liefsen sich in schwefelsaurer Lsg., 15 ccm verd. S (D. 1,

in 120 ccm Fl., erreichen, wenn die Spannung <1,85 Volt; ND 100 = 0,03—0,07 Amp.; Dauer 24 Stunden. — *Silber* wurde glatt vom *Kupfer* in Lsg. der Doppelcyanide getrennt; ND 100 = 0,03—0,19 Amp.; 1—1,39 Volt; Dauer 4—8 Stunden; Erwärmen auf 65—75° kürzt den Prozeſs ab (wie schon von SMITH angegeben). — *Silber* wurde vom *Zink* ebenfalls glatt in Lsg. der Doppelcyanide getrennt; DN 100 = 0,05—0,08; 1,8—2,15 Volt; Temperatur am besten 60—70°. — *Quecksilber* und *Zink* werden analog getrennt; ND 100 = 0,03—0,08 Amp.; 1,65—1,75 Volt; die Platinschalen leiden sehr. — *Quecksilber* vom *Nickel* ist analog trennbar; ND 100 = 0,03 bis 0,09; 1,2—1,6 Volt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1585—90. 22/6. [1/6.] Elektrochem. Lab. techn. Hochschule. Aachen.) SCHMITZ-DUMONT.

H. Traube, *Mikrochemische Notizen.* Vf. weist darauf hin, daſs STENG's Vorschlag, das Barium mikrochemisch als weinantimonsaures Salz durch Brechweinstein nachzuweisen, nur beschränkt gültig sein kann, da die weinantimonsauren Salze von Barium, Strontium und Blei isomorph sind und daher in Mischkrystallen erhalten werden können. Auch wirkt das Vorwiegen des einen oder anderen Elementes auf das Resultat der Rk. ein. Weiter ist zu beachten, daſs die wasserfreien weinantimonsauren Salze von Strontium und Blei in h. W. weit weniger l. sind als in kaltem; man muſs also das Wasser sehr rasch entfernen bei Anwendung des weinsauren Antimonoxyd. Kali. Auch das weinantimonsaure Silber ist in W. wl. und kann in neutraler oder saurer Lsg. zum Nachweis des Ag besonders neben Pb herangezogen werden. Da wegen der ähnlichen Krystallform Verwechslungen mit dem Kalisalz nicht ausgeschlossen sind, so empfiehlt sich als Reagenz auf Ag noch mehr das schwerer l. weinsaure Antimonoxydstrontium. Ein Tropfen dieses Salzes bewirkt in einer konz. Silbersalzlsg. einen amorphen, weiſsen Nd., der sich in der Wärme wieder löst, worauf sich beim Abkühlen groſse, wasserhelle, rhombische Tafeln des Silbersalzes mit diagonaler Auslöschung oder auch charakteristische Skelettformen ausscheiden. Ganz besonders eignet sich diese Rk. zur Unters. Ag-haltiger Erze, die am besten in Salpeters. gel. werden. Auſser mit Ag und Pb. bildet die Weinantimons. mit keinem Schwermetall krystallisierte Verbb., und die Salze dieser beiden Elemente können wegen ihrer verschiedenen Form leicht neben einander erkannt werden. (Z. Krystall. **26**. 188—89. Berlin.) HAZARD.

G. Rivière und **G. Bailhache**, *Das Kjeldahl'sche Verfahren und einige Veränderungen desselben.* Vff. empfehlen nach verschiedenen Verss. mit anderen Substanzen die Verwendung von Natriumpyrophosphat bei dem KJELDAHL'schen Verf. 0,5 g der zu analysierenden Substanz werden mit 20 ccm H_2SO_4 u. 1—2 g getrockneten, fein pulverisierten Natriumpyrophosphats in einem Kolben von 250 ccm Inhalt im Sandbade erhitzt. Wenn das Salz gel. ist, wird die Temperatur allmählich bis zum K. der H_2SO_4 gesteigert. Die Rk. ist vollendet, wenn die Fl. klar und fast farblos ist. Die erkaltete, mit W. verd. Fl. wird in eine Retorte von 1 l Inhalt gefüllt, durch einen Tubus mit Natronlauge bis zur alk. Reaktion und dann mit 3 g Magnesia versetzt. Das Gesamtvolum der Fl. soll 450—550 ccm betragen. Plötzliches Stoſsen ist mit dieser Fl. nicht zu erwarten. — In einer Tabelle stellen Vff. die erhaltenen Resultate zusammen u. vergleichen die mit Natriumpyrophosphat erhaltenen Resultate mit denjenigen, welche mit der Natronkalkmethode, mit der KJELDAHL'schen Methode unter Zusatz von Hg und von 1—10 g Kaliumsulfat gewonnen wurden. Es ergiebt sich, daſs die Mengen N, welche bei der neuen Methode gefunden werden, wenigstens gleich, manchmal gröſser sind, als diejenigen, welche nach dem alten KJELDAHL'schen Verf. und der Natronkalkmethode erhalten werden. Die neue Methode hat den Vorteil, daſs durch Verwendung eines l. Salzes plötzliches Stoſsen nicht zu erwarten und die unangenehme Anwendung von Schwefelnatrium vermieden ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 806—11. 20/6.) HESSE.

Paul Sabatier, *Über eine Reaktion der Cuproverbindungen, welche zur Ch- terisierung von Nitriten dienen kann.* Setzt man zu einer Lsg. einer kleinen kryst. Natriumnitrits in konz. H_2SO_4 kleine Stückchen von rotem Cuprooxyd, sich letzteres sofort unter Entw. von wenig Stickoxyd auf, und die Lsg. fär intensiv violett-purpurrot. Alle Cuproverbb. und ebenso die Cuprocupriverbb. dieselbe Rk. Mit trockenem Cuprochlorid tritt die Rk. nicht sofort, sondern nach einiger Zeit unter Chlorentwicklung ein. Beim Jodid findet Entw. von oxyd u. Ausscheidung von kryst. Jod statt. Metallisches, durch Reduktion erh Kupfer giebt auch mit der Lsg. die violette Färbung unter Bildung von Stic — Cupriverbb. geben die Rk. nicht. — Eigenschaften der purpurfarb Lösung. Dieselbe entfärbt sich langsam, auch bei Luftabschlufs. Erhöhung Temperatur begünstigt die Entfärbung. Beim Schütteln mit trockener Luft in Kolben tritt schnelle Entfärbung durch Oxydation ein, mit anderen Oxyd mitteln und bei Zusatz von W. wird dasselbe Resultat erreicht.

Anwendung als Reagens für salpetrige Säure. Die beschriebene Rk. ein empfindlicher Indikator für Nitrite. Um ein Nitrit in einer Lsg. nachzuw wird ein Tropfen derselben auf eine weifse Platte gebracht, darüber ein Tropfen H_2SO_4 geschichtet und dann einige Körnchen Cuprooxyd in die Mischung geb Enthielt die Lsg. ein Nitrit, so erscheint sofort die violette Färbung. Die Rk. noch sehr schön, wenn die Lsg. $^1/_{80}$ Mol. salpetrige Säure pro Liter enthält. Färbung ist sehr vergänglich, weil sie durch die Feuchtigkeit und den O der zerstört wird. Auch wird sie durch Ggw. beträchtlicher Mengen eines Nitrat eintrachtigt. — Vf. wird in einer weiteren Mitteilung darlegen, dafs das mit Cuproverbb. erhaltene, violette Prod. das Cuprisalz der Nitrosodisulfons. ist. (C. l'Acad. des sciences **122**. 1417—19. [15/6*.].) H

Die Bestimmung *des Ammoniakstickstoffs in Ammoniaksuperphosphaten.* durch die Dest. mit Natronlauge die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs na lich in ammoniakalischen Düngemitteln bei Ggw. von organischen stickstoffhalt Substanzen erfahrungsmäfsig leicht zu hoch ausfällt, empfiehlt es sich, das Amm durch Dest. mit MgO zu bestimmen. Dabei ist darauf zu achten, dafs die Mag usta kein Magnesiumcarbonat enthalten darf, da sich letzteres beim Kochen mit zers. unter Bildung der basischen Verb. $4MgCO_3.Mg(OH)_2.4H_2O$; die entweich CO_2 wird ganz oder zum Teil bei der Dest. mit Kühlung von der vorgelegten S zurückgehalten und verursacht beim Titrieren einen Mehrverbrauch an Baryt und dementsprechend einen zu niedrigen Gehalt an Ammoniakstickstoff. Man also, wenn man mit Kühlung destilliert, entweder frisch ausgeglühte MgO verw oder das Destillat vor der Titration 5—10 Min. lang kochen oder die Baryt durch Natronlauge ersetzen und einen nicht auf CO_2 reagierenden Indikator w müssen. (Landw. Vers.-Stat. **47**. 198—207. Verhandl. d. VIII. Hauptversamml Verb. landw. Vers.-Stat. im Deutschen Reiche. Kiel.) Hafc

Untersuchung *der Thomasphosphatmehle auf Citratlöslichkeit.* Die von Reihe von landwirtschaftlichen Versuchsstationen gemeinsam ausgeführten Unt zur Feststellung der Fehlergrenze der von Wagner (**95**. II. 661) vorgeschlag Methode zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphors. der Thomasphosphat führten zu dem Ende, dafs demnächst eine erhebliche Herabsetzung der vor festgesetzten Latitüde von 0,75% erfolgen kann. Bei den Unterss. zeigte sich, die Anwendung des von P. Wagner konstruierten Rotierapparates nötig ist. Verband der Versuchsstationen beschlofs, die Bestimmung der citratlöslichen P phorsäure in Thomasschlackenmehlen (aber auch nur in diesen) genau nach P. W ner's Vorschrift unter Anwendung des genannten Apparates auszuführen. (L

Vers.-Stat. **47**. 152—64. Verhandl. d. VIII. Hauptversamml. d. Verb. landw. Vers.-Stat. im Deutschen Reiche. Kiel.) HAEFCKE.

M. Schmoeger, *Über die quantitative Ausfällung der durch Wagner'sche Citratlösung aus Thomasmehl extrahierten Phosphorsäure mittels Molybdänlösung.* Nach P. WAGNER ist es nicht angängig, die P_2O_5 direkt aus der Citratlsg. durch Mg-Mixtur zu fällen, da infolge Mitfallens von SiO_2 zu hohe Resultate erhalten werden. J. KÖNIG schreibt der Citronens. allein schon eine störende Einw. auf die P_2O_5-Fällung durch Mo-Lsg. zu, während WAGNER bei Ggw. von gröfseren Mengen von SiO_2 ausdrücklich die Mo-Methode vorschreibt. Vf.'s Verss. zeigen, dafs die Mo-Methode trotz der Ggw. grofser Mengen von Citronens. keinesfalls zu niedrige Resultate giebt, während einmalige Ausfällung nach der Citratmethode infolge Mitfallens von SiO_2 thatsächlich ein viel zu hohes Resultat liefert. Auch bei der Mo-Methode scheint nicht selten etwas SiO_2 mit niedergerissen zu werden, so dafs man auch hier zuviel P_2O_5 finden kann. (Chem.-Ztg. **20**. 497—98. Berlin. Chem. Lab. d. landw. Hochsch.) HEFELMANN.

J. H. Vogel und **H. Haefcke**, *Zur quantitativen Bestimmung des Kalis.* Vff. erwähnen zunächst die wichtigeren der bisher im Gebrauch befindlichen Methoden, unter denen namentlich die Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid nach FRESENIUS einer eingehenden Kritik unterworfen wird. Die sogenannte „abgekürzte FRESENIUS'sche Methode" zur Bestimmung des Kalis in Kalisalzen ist allgemein verbreitet. Dieselbe liefert, wie von verschiedenen Seiten festgestellt ist, beim korrekten Innehalten der gegebenen Vorschriften, gute Resultate; indessen liefern Vff. den Nachweis, dafs das geringste Abweichen von jenen Vorschriften, wozu überreichlich Gelegenheit vorhanden ist, schwerwiegende Differenzen verursachen mufs. Die der Methode anhaftenden Fehlerquellen gipfeln in der Wägung des Kaliumplatinchlorids (namentlich auf gewogenem Filter) und in der Ausfällung der Schwefelsäure mit Chlorbarium. Vff. fanden, dafs es keineswegs eines „erheblichen" Überschusses an Chlorbarium bedarf (den FRESENIUS vermieden wissen will), um erhebliche Fehler zu veranlassen, da das sich bildende Bariumplatinchlorid durch Alkohol zers. wird und in allen Fällen eine mehr oder minder beträchtliche Erhöhung des Kaliumplatinchloridgewichtes verursacht. Der Versuch, eine Gesetzmäfsigkeit für diese Zers. des Bariumplatinchlorids zu finden, blieb ohne Erfolg. — Des weiteren besprechen Vff. die in den Vereinigten Staaten gebräuchliche LINDO-GLADDING-Methode. Dieselbe ist im wesentlichen der alten FINKENER'schen Methode nachgebildet, nur mit einigen wenig vorteilhaften Veränderungen von ihren Autoren ausgestattet. Vff. sind mit TH. BREYER u. H. SCHWEITZER (**93**. I. 179. 442) der Überzeugung, dafs die LINDO-GLADDING-Methode als unzureichend zu verwerfen ist. — Die von den Vff. angewandte Methode bezweckt in erster Linie bei der Analyse der Kalisalze die Umgehung der Ausfällung der SO_3. Es wurde deshalb auf den bereits vor 30 Jahren von FINKENER gemachten Vorschlag zurückgegriffen, die Sulfate der Alkalien mit Wasserstoffplatinchlorid zu behandeln, wobei sich bekanntlich das schwefelsaure Kali quantitativ in Kaliumplatinchlorid umsetzt, wohingegen das schwefelsaure Natron nicht in das Platindoppelsalz übergeführt wird. — Es werden 10 g des Kalisalzes zu 500 ccm in W. aufgelöst, von dieser Lsg. 50 ccm = 1 g in einer Platinschale bis fast zur Trockne verdampft und nach dem Erkalten zur Abscheidung von Kalk und Magnesia (Eisen und Thonerde) mit 20 ccm neutralem kohlensauren Ammon versetzt. Nach 12 Stdn. wird durch ein kleines Filter der Nd. abfiltriert und mit 10 bis 15 ccm des Fällungsmittels ausgewaschen. Das Filtrat wird nach Zusatz von sehr wenig Schwefels. vorsichtig zur Trockne verdampft, die Ammonsalze vertrieben, der Rückstand mit h. W. aufgenommen u. in eine passende Porzellanschale filtriert, in der nach Zusatz von hinreichend guter Wasserstoffplatinchloridlsg. durch Eindampfen auf singendem Wasserbade die Abscheidung des Kaliumplatinchlorids erfolgt.

Der Abdampfrückstand wird mit einem Gemisch von 2 Tln. absol. A. und 1 Tl. aufgenommen, der Nd. abfiltriert und mit derselben Mischung ausgewaschen. Filtrieren bedienen sich Vff. Siebtiegel aus Porzellan mit Asbestfilter, deren sechs einem gemeinsamen Gestell zum Absaugen Platz finden. Der Nd., welcher dem K_2PtCl_6 noch Na_2SO_4 enthält, wird nach dem Trocknen auf dem Asbest im Wasserstoffstrom über kleiner Flamme reduziert; in der Arbeit ist ein Ap abgebildet, welcher wieder die gleichzeitige Bedienung von sechs Tiegeln gest Das reduzierte Pt wird auf der Saugvorrichtung von dem KCl und Na_2SO_4 d Auswaschen mit h. W. befreit, getrocknet, geglüht und gewogen. Die angefü Belegzahlen zeigen eine sehr scharfe Übereinstimmung. — Ausgedehnte Anwend fand diese Methode zur Bestimmung des Kalis in organischen Stoffen. Vff. wandten mit Erfolg die schwefelsaure Lösung der Stoffe, welche für die Stick bestimmung nach KJELDAHL hergestellt wurde. Vom Stallmist werden beispiels 100 g in großen, etwa 1250 ccm fassenden Aufschlußkolben aus bestem Kaliglas zur Farblosigkeit mit Schwefels. und Hg gekocht, die Lsg. auf 1 l aufgefüllt hiervon 50 ccm mit NH_3 neutralisiert, bis ein bleibender Nd. entsteht. Diese die Fällung mit 25 ccm des neutralen kohlensauren Ammons werden in 200 Kölbchen vorgenommen; von der Lsg. wird nach dem Auffüllen genügend Fl. ein trockenes Filter gegeben, um 100 ccm derselben in einer Platinschale ei dampfen. Die weitere Ausführung der Bestimmung ist der bei den Kalisalzen schriebenen gleich. — Ganz besonders betonen Vff. die Notwendigkeit einer losen Wasserstoffplatinchloridlsg. als erste Vorbedingung für eine gute Kalibestimm Es wird ein einfaches und sicheres Verf. zur Darst. einer solchen Lsg. beschrie Zum Schluſs stellen Vff. die einzelnen Manipulationen der von ihnen befolgten empfohlenen Methode denen der abgekürzten und der gewöhnlichen FRESENIUS'sc Methode gegenüber, um zu zeigen, daſs man bei hinreichender Einrichtung mit notwendigen Apparaten mit der vorgeschlagenen Methode mindestens ebenso sch zum Ziel kommt. (Landw. Vers.-Stat. **47.** 97—143. Berlin. Vers.-Stat. d. Deutsch Landw.-Gesellsch.) HAEFCKE

Kalibestimmung *in einem Kainit.* Ein u. derselbe Kainit wurde von 31 la wirtschaftlichen Versuchsstationen untersucht. Die nach der abgekürzten FRESEN schen Methode ausgeführten Bestimmungen schwankten zwischen 12,72 u. 13,6 Der Verband beschloſs, die Unterss. nochmals zu wiederholen unter Berücksichtig folgender Punkte: 1. Bei Anwendung der abgekürzten Methode verwende man 80% A., da man mit stärkerem zu hohe Resultate erhält. — 2. $BaCl_2$ ist kalihaltig funden worden. Es empfiehlt sich deshalb, eine blinde Bestimmung unter Verwen dung derjenigen Menge $BaCl_2$ auszuführen, die man für die Ausscheidung Schwefels. gebraucht. — 3. Das Lösen mit Salzs. scheint etwas höhere Resultate geben, als das Lösen mit W.; es sind weitere Verss. in dieser Richtung erwün — 4. Bei der abgekürzten FRESENIUS'schen Methode erscheint es notwendig, den dem Filter gesammelten Nd. mit h. W. zu lösen und das Filter zurückzuwägen, der Nd. von K_2PtCl_6 erfahrungsgemäſs gewisse Mengen von Verunreinigungen ent welche das Ergebnis zu hoch ausfallen lassen. Vorzüglich eignet sich hierzu ein GOOCH beschickter Porzellantiegel. — Die unter Berücksichtigung dieser Punkte ne dings ausgeführten Kalibestimmungen in einem Kainit schwanken bei 31 beteilig Versuchsstationen zwischen 12,74 u. 13,62%. — Bei der Frage über die Anwend von Salzs. zur Lsg. der K_2O in Mischdüngern gelangte man zu dem Entschluſs: Bestimmung des l. K_2O werden bis auf weiteres 10 g der durch das 1 mm-Sieb brachten Substanz mit 400 ccm W. $^1/_4$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen 500 ccm aufgefüllt u. ein aliquoter Teil der Lsg. weiter verwandt. (Landw. Vers.-St **47.** 179—97. Verhandl. der VIII. Hauptversamml. des Verb. landw. Vers.-Stat. Deutschen Reiche. Kiel.) HAEFCKE

J. I. D. Hinds, *Photometrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Kalk und Schwefelsäure.* Auf sehr einfache Weise läfst sich der Gehalt eines Wassers an Schwefelsäure bestimmen, wenn man demselben etwas Salzs. und Chlorbarium zusetzt und die Dicke der Schicht der trüben Fl. bestimmt, durch die man eine bestimmte Lichtquelle, etwa eine Kerzenflamme, eben nicht mehr sieht. Für die Versuche kann man die Gläser benutzen, die für die kolorimetrische Ammoniakbestimmung dienen, oder auch gewöhnliche Bechergläser, die man in bestimmter Entfernung über die Flamme hält. Man giefst so lange die trübe, gut gemischte Fl. ein, bis die Flamme, wenn man auf dieselbe von oben durch die Fl. sieht, eben unsichtbar wird, u. mifst die Höhe der Schicht. Dieselbe ist der Konzentration umgekehrt proportional. Der Vf. fand für das Prod. der in Zentimetern gemessenen Schicht in die prozentische Konzentration der Schwefels. (H_2SO_4) bei Anwendung einer Kerzenflamme den konstanten Wert 0,0590. Man bestimmt für eine bestimmte Flamme die Konstante durch Lsgg. bekannten Gehaltes und erfährt die Konzentratiou durch Division der Dicke der Schicht in die Konstante. In ähnlicher Weise kann man den Gehalt eines Wassers an Kalk durch Zusatz von Salzs. und darauf von Ammoniak und Ammoniumoxalat bestimmen. Hier besteht aber keine genaue umgekehrte Proportionalität zwischen der Dicke der Schicht x und dem Prozentgehalt y an Calciumcarbonat. Es liefs sich y in den Verss. des Vfs. durch die Gleichung ausdrücken:

$$y = \frac{0{,}0642}{x - 0{,}3},$$

wobei 0,0642 und 0,3 Konstanten sind, die für eine bestimmte Flamme und Entfernung ein für alle mal festgestellt werden müssen. — Die Ergebnisse beider Bestimmungen sind fast so genau, wie die der quantitativen Analyse, und genauer, als die der mafsanalytischen Methoden zur Bestimmung der Härte und der Schwefels. (Chem. News **73**. 285—87. 299—300. 19/6. 26/6. Lebanon, Tennessee U. S. A.) Bodl.

Adam Jaworowski, *Ein neues Reagens auf Alkaloide.* Eine Lsg. von *vanadinsaurem Natrium* in mit Essigs. angesäuertem W. fällt einige Alkaloide schon aus sehr verd. Lsg., andere nur aus konzentrierteren Lsgg. Zusatz von Cu-Salzen erhöht die Empfindlichkeit des Reagens. — Darst.: 0,3 g Na-Vanadat löst man unter Erwärmen in 10 ccm W. und kühlt ab. Weiterhin löst man 0,3 g kryst. $CuSO_4$ in 10 ccm W., setzt diese Lsg. zur vorigen und fügt konz. Essigs. (7—8 Tropfen) bis zur Lsg. des Cu-Vanadats hinzu. Die leicht trübe Lsg. liefert ein gelbgrünes Filtrat. — Beim Gebrauch wird das Alkaloidsalz in 4—5 ccm W. gel., freies Alkaloid unter Zusatz von 1—10 Tropfen 1 : 18 verd. Essigs., eventuell unter Erwärmen. Letztere wird abgekühlt und die k. Lsg. mit einem Tropfen des Reagens versetzt. Ist nach 15 Min. kein Nd. entstanden, so teilt man die Lsg. in zwei Teile; der eine Teil wird nach und nach tropfenweise mit einigen weiteren Tropfen des Reagens versetzt, der andere Teil der Lsg. zum Sd. erwärmt. Je nachdem im einen oder im anderen Falle Trübung oder Opaleszenz auftritt, schliefst man aus der Konzentration der Alkaloidlsg. auf die Gruppe. Zur ersten Gruppe zählt Vf. die Alkaloide, die aus 0,0x bis 0,00x%ig. Lsgg. gefällt werden, zur zweiten Gruppe diejenigen, die aus 0,x%ig. Lsgg. ausfallen, und zur dritten Gruppe solche, die durch das Reagens gar nicht oder nur aus konzentrierteren Lsgg. gefällt werden. — Zur ersten Gruppe gehören: Thebain, Berberin, Nikotin, Akonitin, Strychnin, Chinin, Chinidin, Cinchonidin, Cinchonin, Brucin, Emetin, Apomorphin. Nach dem Erkalten der erwähnten Mischung der Alkaloide mit dem Reagens erscheint die ursprüngliche Trübung wieder und verschwindet leicht bei Behandlung mit Essigsäure bei Akonitin, Chinin, Nikotin und Thebain, oder dieselbe verschwindet schwer bei Apomorphin (die Lsg. wird dunkelblau), Berberin, Brucin, Emetin u. Strychnin. — Der zweiten Gruppe gehören an:

Morphium, Sparteïn, Papaverin, Atropin, Narkotin, Codeïn, welche Ndd. nach Verlauf von 10—60 Sekunden, und Cocain und Hyoscin, welche nur opaleszierende Fll. liefern. — Die dritte Gruppe bilden: Kaffeïn, Colchicin, Coniin, Cotoin, Narceïn, Pilocarpin, Piperin, Solanin, Theobromin und Veratrin. (Pharm. Z. f. Rufsland **35**. 326—28. [27/1.] Kasatin. Gouv. Kijew.) HEFELMANN.

R. Frühling, *Über Pferdefleisch und Pferdefett.* HASTERLIK (**93**. II. 737) schlug vor, den Nachweis des Pferdefleisches durch die Bestimmung der Jodzahl des Fettes der betreffenden Fleischwaren zu führen. Er fand für Pferdefett die Jodzahlen 80 bis 85, welche erheblich höher liegen, als die Jodzahlen von Rinds- u. Schweinefett. Da Vf. nach dem auf dem Glykogennachweis durch J beruhenden Verfahren von BRÄUTIGAM und EDELMANN (**93**. II. 889) keine befriedigenden Resultate erhielt, so revidierte Vf. HASTERLIK's Angaben. Pferdefette zeigten folgende Werte:

	Rückenfett	Herzfett	Nierenfett	Mittel
D^{50}	0,8963	0,8948	0,8987	0,8966
$D^{17,5}$	0,9159	0,9167	0,9212	0,9180
Jodzahl	79,9	77,4	82,6	80,0
Verseifungszahl	182,8	184,7	187,6	185,0
F.	52—53°	40—41°	53—54°	48,8°
E.	45—43°	34—32°	48—47°	41,5°

	I. Fett aus Pferdefleisch	II. Fett aus I. u. 15% Speck	III. Fett aus I. u. 50% Speck
Jodzahl	72,5	62,3	57,2

Da reines Schweinefett Jodzahlen von 46—66 zeigt (Vf. giebt die Grenzen zu 52,5, bezw. 56,9 und 63,8 an. D. Ref.), so ergiebt sich, dafs die Ermittelung der Jodzahl für den sicheren Nachweis von Pferdefleisch neben Schweinefleisch so gut wie wertlos ist. (Z. Angew. Ch. **1896**. 352—53. Braunschweig. Lab. von R. FRÜHLING und J. SCHULZ.) HEFELMANN.

H. Heiler, *Zur Bestimmung der Köttsdorfer'schen Verseifungszahl.* Vf. bestätigt zunächst die Ansicht von HEFELMANN und MANN (**95**. I. 1084), nach der die KÖTTSDORFER'sche Verseifungszahl als Kriterium der Reinheit der Butter den Vorzug verdiene vor der REICHERT-MEISSL'schen u. der Jodzahl, weil die Schwankungen der ersteren bei gleichmäfsiger Ausführung innerhalb engerer Grenzen liegen, u. weil die Ausführung des Verfs. weit expeditiver ist. Auch die Bestimmung von HEFELMANN u. MANN, die Bestimmung nur in besten, resistenten Gläsern auszuführen, erkennt Vf. an. Er beobachtete jedoch bei Jenenser Glas nicht, wie HEFELMANN u. MANN, Abnahmen von 0—4 mg, sondern von 3—8 mg bei einer Verseifungsoperation und nach derselben eine weitere Nachrötung der Fl. nach erfolgter Neutralisation. — Vf. empfiehlt folgendes Verfahren zur Ausführung der Bestimmung: In einem 300 ccm-Kolben von Jenenser Glas werden 1,5 g Butterfett zunächst in 25 ccm neutralem Ä. gel. u. mit 25 ccm $^1/_2$-Normal-HCl versetzt. Darauf wird der Kolben auf einem 80—90° warmen Wasserbad erwärmt. Nach 10—15 Min. ist eine klare Seifenlsg. entstanden, zu der 50 ccm h. 90%ig. A. zugefügt werden, worauf man mit $^1/_2$-Normal-HCl zurücktitriert. Parallelbestimmungen differieren nur um 0,3—0,5 mg KOH. Jenenser Kolben nahmen nur um 1 mg bei einer Verseifung ab, während bei Verseifung mit absoluter alkoh. $^1/_2$-Normal-KOH-Lsg. häufig Differenzen von 2—4 mg KOH beobachtet wurden. — Die beim Verseifen mit ätheralkoh. KOH-Lsg. erhaltenen KÖTTSDORFER'schen Zahlen lagen häufig um 2—3 niedriger als die mit absoluter alkoh. KOH-Lsg. bestimmten. (Apoth.-Ztg. **11**. 447—48. Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. d. techn. Hochschule.)

HEFELMANN.

Ferdinand Ulzer und **Heinrich Seidel**, *Zur Analyse des Wollfettes.* Vff. versuchten, durch Verseifung des Wollfettes am Rückflußkühler, sowie durch Erhitzen unter Druck in Cu-Röhren mit Schraubenverschluß nach HERBIG und v. COCHENHAUSEN (**95**. II. 549) zu vollständigen und übereinstimmenden Verseifungszahlen zu gelangen. Um die Pb-Dichtung der Cu-Röhren zu umgehen, benutzten Vff. Cu-Röhren, die einerseits durch eine Cu-Kapsel verschlossen waren, welch' letztere an das Rohr mit Ag angelötet war. Diese Röhren wurden, mit der KOH-Lsg. u. dem Fett beschickt, in Glasröhren eingeschm. u. im GATTERMANN'schen Schiefsofen, der derart schief gestellt war, daß die Fl. aus den Cu-Röhren nicht ausfließen konnte, erhitzt. Brauchbare, vollständige Verseifungszahlen wurden nicht erlangt. Ähnlich wie BENEDICT und MANGOLD (**91**. I. 847) bei Analyse des Bienenwachses verfuhren, bestimmen Vff. an Stelle der Verseifungszahl die „Gesamtsäurezahl" des Wollfettes, deren Ermittelung sich überall da empfiehlt, wo schwer verseifbare Ester und größere Mengen von Unverseifbarem vorhanden sind. Unter Gesamtsäurezahl versteht man diejenige Menge von KOH in $^1/_{10}$%, die eine Mischung von Fetts. u. Fettalkoholen zur Neutralisation bedarf, die man erhält, wenn man das Wollfett verseift und die Seife durch Sd. mit verd. HCl zerlegt. Diese Mischung nennen Vff. „aufgeschlossenes Wollfett"; dasselbe enthält nicht mehr die im Wollfett vorhandenen flüchtigen, in W. l. Fettss. — Ausführung: Man l. in einer halbkugeligen Porzellanschale von 350—500 ccm Inhalt 20 g KOH in 20 ccm W., rührt 20 g Wollfett ein, sd. ca. 1 Min., erhitzt die Mischung auf dem Wasserbade weiter, rührt bis zum Entstehen eines dicken, gleichmäßigen Seifenbreies weiter u. stellt die Schale schließlich behufs Beendigung der Verseifung 2 Stdn. lang in den Wasserdampftrockenschrank. Die Seife wird alsdann durch andauerndes Sd. mit 250 ccm W., unter Ersatz des verdampfenden W., gel. u. durch 40 ccm vorher mit W. etwas verd. HCl angesäuert. Nach Klärung der Fettschicht läßt man diese erstarren, hebt dieselbe ab u. entsäuert dieselbe durch wiederholtes Auskochen mit W. Der mit Filtrierpapier getrocknete Fettkuchen dient nach Austrocknung im Wasserdampftrockenschrank zur Bestimmung der Gesamtsäurezahl nach BENEDICT u. MANGOLD (loc. cit.). In je drei Parallelverss. ergab sich die Gesamtsäurezahl bei australischem Wollfett zu: 100,2; 100,9; 101,9, bei südamerikanischem Wollfett zu: 96,4; 96,7 u. 96,9. Die REICHERT-MEISSL'schen Zahlen lagen bei 6,7, bezw. 9,9, wonach sich ca. 2—3% flüchtige Fettss. berechnen. Maßgebend für die technische Wollfettanalyse sind: die Säurezahl nach v. COCHENHAUSEN, die Gesamtsäurezahl nach den Vff., die v. HÜBL'sche Jodzahl, die REICHERT-MEISSL'sche Zahl und vielleicht die gravimetrische Bestimmung des Unverseifbaren. (Z. Angew. Ch. **1896**. 49—50. Wien. Lab. d. techn. Gewerbemuseums.) HEFELM.

Henri Silbermann, *Quantitative Bestimmung der Beschwerungsmittel in Seide.* Die hier mitgeteilten Methoden zur quantitativen Ermittelung von Seidenchargen lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben. (Chem.-Ztg. **20**. 472—73. 13/10.) MEYER.

Wm. Waltke & Co., *Technische Methode zur Bestimmung der freien Fettsäuren in Fetten und Ölen.* Bei der Titration der Fette und Öle mit Normalnatronlauge nimmt man als Molekulargewicht gewöhnlich 280, für die aus Kokosnußöl 230 an. Nun unterliegen aber die Fettsäuren aus Kokosnußöl, bezw. ihres Molekulargewichts Schwankungen von 205—240, so daß bei Annahme der Zahl 230 in vielen Fällen nicht unerhebliche analytische Fehler resultieren können. Um genau zu arbeiten, soll man das mittlere Molekulargewicht der freien Fettsäuren in jedem Falle bestimmen. Man erfährt dasselbe, indem man das Gewicht der angewandten Substanz durch die zur Neutralisation verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Normalnatronlauge dividiert. Dieser Quotient, mit 1000 multipliziert, ergiebt das mittlere Molekulargewicht der betreffenden Fettsäuren. Man verwendet zu dieser Bestimmung ca. 2 g der zwecks Ermittlung des Erstarrungspunktes nach DELICAN abgeschiedenen und

von Schwefels. und W. vollständig befreiten Fettsäuren, l. dieselben in 25 ccm A. titriert mit $^1/_5$ N.-Natronlauge. — Bei über 50 Proben Kokosnußöl betrug der geringste Gehalt an freien Fettsäuren 1,05%, der höchste 8,60%. (Chem.-Ztg. 20. 17/6. St. Louis.) Meyer.

Technische Chemie.

Lodin, *Über die Entwicklung brennbarer Gase in Metallgruben, namentlich der Grube von Pontpéau.* In der in der Bretagne gelegenen Grube Pontpéan traten zahlreiche Ausströmungen brennbarer Gase auf, die nicht aus der Zers. von Grubenholz stammen. Das Vorkommen von Pontpéan ist ein gangförmiges, in dem ... Bleiglanz, Blende, Pyrit und Quarz führender Gang archäische Schiefer durchsetzt. In den oberen Teufen wird das Hangende des Ganges von einem blauen, tertiären Thon gebildet, der unbedeutende Lignitschnüre enthält. Die brennbaren Gase stammen wahrscheinlich nicht dem Thon, sondern der Gangmasse selbst, u. die Imprägnation der letzteren mit KW-stoffen erfolgte gleichzeitig mit der Gangbildung. Die KW-stoffe sind von salzigen Wässern mit mehr als 5% NaCl neben $CaCl_2$, Mg... und 0,0452% $ZnCl_2$ begleitet. Der Vf. nimmt an, dafs sich in lagunenartigen Bildungen die aus der ursprünglichen, jetzt verschwundenen Carbonbedeckung der Bretagne stammenden organischen Stoffe mit den Sulfaten unter Bildung von Sulfiden und KW-stoffen umsetzten. Die Sulfide und der freie Schwefelwasserstoff vermögen in konzentrierteren Lsgg. Metalle aufzulösen und bei der Verdünnung oder Verdunstung dieselben als Sulfide wieder abzuscheiden. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff am Boden des schwarzen Meeres giebt ein Beispiel von der Reduktion der Sulfate durch organische Stoffe. (Ann. des Mines **1895**. 40—105; Berg.-Hüttenm. Ztg. **55**. 206—7. 19/6.) Bodländer.

G. A. Goyder, *Weitere Mitteilungen über die Chemie des Cyanidverfahrens ... Auflösung von Gold* (vgl. **95**. II. 379. 625). Schüttelt man eine Lösung von 0,... Cyankalium, der etwas Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelalkali zugesetzt ..., mit Gold, so l. sich das Metall gar nicht oder nur sehr langsam auf. Ein Zusatz von Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid oder von Bleiacetat im Überschufs bewirkt eine Bindung des Schwefelwasserstoffs und gleich starke Einw. der Lsg. ... das Gold, wie die einer reinen Cyankaliumlsg. Eine nicht überschüssige Menge ... Bleiacetat oder ein Zusatz von Bleicarbonat entfernt den Sulfidschwefel weniger vollkommen. Der Vf. glaubt, dafs der Schwefelwasserstoff oder die l. Sulfide den in ... Fl. gel. Sauerstoff binden und dadurch die Auflösung des Goldes verhindern, ... sich Gold in sauerstofffreien Cyankaliumlsgg. nicht auflöst. Ggw. von Thiosulfat stört die Auflösung des Goldes nicht. — Wendet man zur Ausfällung des Goldes aus der Cyanidlsg. statt Zink Zinkeisenpaare an, so scheidet sich das Gold langsamer aus, und aufserdem wird der Cyanidgehalt der Lsg. vermindert. Aus einer 0,183% Kaliumzinkcyanid enthaltenden Lsg. wird durch Zink nichts niedergeschlagen und die Lsg. behält ihren Titer. Dagegen wird durch einen mit Eisenblech zusammengelöteten Zinkstreifen ein Nd. gefällt und der Cyanidgehalt der Lösung vermindert. Es ist daher zweckmäfsig, Eisen von der Konstruktion der Gefäfse auszuschliefsen, in denen Gold durch Zink gefällt wird. — Wenn eine verd. Lösung von Cyankalium auf ein Erz wirkt, welches neben Gold unedlere Metalle enthält, so ist das Verhältnis des aufgelösten Goldes zu den aufgelösten unedleren Metallen gröfser, als wenn man eine konzentriertere Cyankaliumlsg. anwendet. Dies liegt daran, dafs nur die Auflösung des Goldes nicht die der unedleren Metalle, z. B. des als Malachit vorhandenen Kupfers oder des gediegenen Kupfers durch den im gel. Zustande vorhandenen Sauerstoff bedingt wird:

$$8KCN + 4Au + O_2 + H_2O = 4KAu(CN)_2 + 4KOH.$$

dagegen:

$$8KCN + 2Cu + 2H_2O = 2KCu(CN)_2 + 2KOH + H_2,$$
$$CuCO_3.Cu(OH)_2 + 8KCN = 2K_3Cu(CN)_4 + K_2CO_3 + 2KOH.$$

In konzentrierteren Cyankaliumlsgg. ist weniger Sauerstoff enthalten, als in verdünnteren, und deshalb wirken diese absolut oder relativ weniger lösend auf Gold, während sie stärker lösend auf die unedleren Metalle wirken. (VII. Annual Report of the Council of the South Australian School of Mines and Industries; Chem. News **73**. 272—73. 12/6.) BODLÄNDER.

J. Loevy, *Goldextraktion mit Cyankalium.* Vf. hat eine gröfsere Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu ermitteln, in welcher Weise die Extraktion des Goldes aus Erzen durch die Ggw. unedler Metalle (Cu, Co, Ni, Fe) beeinflufst wird. Nach MC ARTHUR FORREST l. schwache Cyankaliumlsgg. nur das Gold auf u. lassen die unedlen Metalle unberührt, während bei Anwendung von starken Lsgg. die Goldextraktion nicht, wohl aber die Auflösung der unedlen Metalle befördert werden soll. Aus des Vfs. Verss. mit einem Goldquarz, welcher einen beträchtlichen Gehalt an Kupfer zeigte, ergiebt sich, dafs allerdings mit stärkeren Cyankaliumlösungen eine gröfsere Menge Kupfer extrahiert wurde, zugleich aber, dafs mit der Konzentration auch die Goldextraktion erheblich steigt. Vf. kommt daher in Übereinstimmung mit VON GERNET und WILLIAMS zu folgenden Schlufsfolgerungen: 1. Die Behauptung MC ARTHUR FORREST's, dafs „refractory ores" vorteilhaft nur mit schwachen KCN-Lsgg (0,2—1°/₀) zu behandeln sind, ist nicht richtig. 2. Schwache KCN-Lsgg. (0,2—1°/₀) sind im allgemeinen zur Extraktion von Gold aus „refractory ores" (namentlich Cu-haltigen nicht verwendbar, da die Goldextraktion zu niedrig u. daher nicht lohnend ausfällt. 3. Je stärker die KCN-Lösung, um so höher die Extraktion an unedlen Metallen, um so höher aber auch die Goldextraktion. 4. Für die gröfsere Anzahl der „refractory ores" ist das Cyanisierungsverf. nicht anwendbar, da zur Erzielung lohnender Goldextraktion so starke KCN-Lsgg. und so lange Extraktionsdauer notwendig sind, dafs die Goldausbringung nicht mehr gewinnbringend ist. (Chem.-Ztg. **20**. 479—80. 17/6. Johannesburg. Chem.-Metallurg.-Lab.) MEYER.

A. Goossens, *Absonderliches Vorkommnis bei der Schwefelung.* Der Schwefel wurde im vorliegenden Falle in einem gufseisernen Ofen verbrannt; mitten über demselben erhob sich ein App. mit Deckel u. Klappe zur Beschickung während des Ganges. Der ganze obere Teil des Ofens war von einer Kühlvorrichtung mit ständiger Wasserzirkulation überdeckt, und eine kleine Druckpumpe führte die zur Verbrennung erforderliche Luft dem Ofen und das erzeugte SO_2 dem zu behandelnden Dicksaft zu. Die Einrichtung funktionierte zwei Jahre lang befriedigend. Eines Tages nahm die Alkalität sehr plötzlich u. schnell ab; der sonst klare u. glänzende Saft war dunkel gefärbt infolge suspendierter Ulminsubstanzen; der sich bei der Schwefligsäurearbeit aus den Gefäfsen immer entwickelnde Dampf war in diesem Falle dichter, undurchsichtiger und sauer (die Schleimhäute reizend); die Schwefligsäureleitung war stark überhitzt; desgleichen die obere Wandung des Ofens, trotzdem sie durch reichlichen Wasserzuflufs umspült war; die die SO_2 zuführenden, bis auf den Boden der Gefäfse eintauchenden Bleirohre verstopften sich schnell und mufsten innerhalb weniger Stunden von dem sauren, zum gröfsten Teil aus Caramel bestehenden Schlamme befreit werden, was sonst nur zweimal wöchentlich geschah. Beim Einstellen der Arbeit und Auseinandernehmen der Rohre etc. fand man in grofsen Mengen flüssigen und schon fest gewordenen Schwefel u. eine graue, feuchte, stark saure M., die zum gröfsten Teil aus $FeSO_4$, S u. freier Schwefels. bestand. Irgend welche Spalten wurden in der Wandung des Kühlers nicht entdeckt. — Vf. giebt folgende Erklärung für das Vorkommnis: Durch die Poren des Gufseisens sickerte

W. hindurch und kam an der Innenseite der erhitzten Oberfläche mit SO_2 u. O Überschufs in Berührung. Die in der Hitze ganz besonders poröse, gufseiserne W dung war also auf der Innenseite der Sitz einer intensiven chemischen Rk. U intensiver Wärmeentwicklung vereinigte sich das gebildete SO_2 augenblicklich dem W. Für die Folge beabsichtigt man, einen Ofen aus Gufsstahl zu verwe Vf. empfiehlt aufserdem, die zur Verbrennung des S dienende atmosphärische L durch Einschaltung eines Behälters mit gebranntem Kalk zwischen der Druckpu und dem Ofen zu trocknen und das aus dem Ofen austretende Gas vor sei Eintritt in den Saft entsprechend abzukühlen. (Bulletin de l'association des c mistes de sucrerie et de distillerie **13.** 833; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896.** 450–

Haefcke

P. Xhonneux, *Die Wirkung der Essigsäure auf Zuckerlösungen.* Um die W kung der Essigs. auf Zuckerlsgg. zu studieren, stellte Vf. folgende Verss. an: 1. wurde dreimal das halbe Normalgewicht Rohzucker aufgelöst in 300 ccm W., dem Bleiessig zugesetzt war, die Lsg. filtriert u. der dieselbe enthaltende Glaskol zur Vermeidung von Verdunstung unvollständig durch einen Korkstopfen verschlo Eine Lsg. genau derselben Art erhielt aufser Bleiessig noch Essigs. bis zur sa Rk., u. eine weitere endlich erhielt Essigs. in grofsem Überschufs. Die im Anf 94,7 im 40 mm-Rohr polarisierenden Lsgg. wurden einen Monat bei etwas über C. aufbewahrt. Nach 8 Tagen polarisierte die erste Lsg. nur 94,1, die zweite 30 Tagen immer noch 94,7, die dritte hingegen 94,0. — 2. Derselbe Versuch wu ohne Bleiessig wiederholt, Temperatur 15—18° C. Die Lsgg. polarisierten im Anf 94,7. Lsg. 1 hatte sich nach 4 Tagen getrübt u. zersetzt. Lsg. 2 war nach 15 Tag im Aussehen unverändert und polarisierte 94,7. Lsg. 3 invertierte schon am dritt Tage und polarisierte am 15. Tage 94,1. — 3. Zwei ähnliche Verss. bestätigten Ve such 1 und 2. — 4. Ein weiterer Versuch mit sieben Rohzuckerlösungen, denen 0—0,25—0,50—0,50—0,75—1,0—2,0 Essigs. zugesetzt war, führte gleichfalls zu d Resultat, dafs eine Zuckerlsg., welcher man etwa 1% Essigsäure zusetzt (in manc Fällen auch etwas weniger) sich ziemlich lange konservieren kann; noch länger, we man Bleiessig zusetzt. Bei Zusatz von mehr Essigs. bilden sich weifse Flocken, die Inversion findet statt. Vf. stellte vorläufige bakteriologische Unterss. die Flocken an. (Vortrag, gehalten auf der Sitzung vom 29/4. 1896 d. „Société te nique et chimique des sucrerie de Belgique"; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896.** 4 bis 471. Brüssel.)

Haefcke

Lintner jun., *Empirie und Wissenschaft im Brauwesen.* Vf. schildert die E wicklung des Brauwesens, seitdem in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts d Wissenschaft auf der Basis praktischer Erfahrungen forschend und fördernd s diesem Industriezweig zuwandte. Chemie, Physik und Botanik sind in gleich Mafse hieran beteiligt. Zu den Rohmaterialien übergehend, betont Vf. die Wicht keit eines guten Brauwassers, dessen Kalkgehalt nach den Unterss. Seyffert's gr Aufmerksamkeit verdient. Für die Beurteilung des Brauwertes der Gerste bildet Zeit noch die empirische Schätzung die Regel. Bezüglich der Bewertung des Malz steht den empirischen Merkmalen die chemische Analyse als wertvolles Hilfsmitt zur Seite. Bei Beurteilung des Hopfens hinwiederum sind wir, abgesehen von d Nachweis einer Schwefelung, noch völlig auf die Empirie angewiesen, was in d komplizierten Zus. des Hopfens und in der Veränderlichkeit sowie den für die C rakterisierung wenig geeigneten Eigenschaften der wichtigsten Bestandteile des Hopf der Bitterss. und der Harze seinen Grund hat. Des weiteren bespricht Vf. die M zerei und die damit zusammenhängenden, wissenschaftlichen Forschungen. (Schl folgt.) (Z. ges. Brauw. **19.** 357—360.)

Haefcke

Alois Herzog, *Beiträge zur Kenntnis der Verholzung von pflanzlichen Fas stoffen.* Von der Verholzung eines pflanzlichen Faserstoffes werden Elastizität, Weic

heit, Feinheit etc. desselben ungünstig beeinflufst. Um den Grad der Verholzung von einigen der wichtigsten technisch verwendeten Faserstoffe ziffernmäfsig ausdrücken zu können, wurden die denselben entsprechenden Methylzahlen bestimmt. Die Berechnung des Ligningehaltes geschah unter Zugrundelegung der von Benedikt und Bamberger für reines Lignin aufgestellten Methylzahl von 52,9 Einheiten.

Fasergruppe	Faserstoff	Wasser in Prozent.	Methylzahl bezogen auf: lufttrockene Substanz	Methylzahl bezogen auf: bei 100° getrocknete Substanz	Lignin in Prozenten der bei 100° getrockneten Substanz
Haarbildungen	Baumwolle, Goss. barbadense Sea Island	7,40	—	—	—
	Pflanzendune, Bombax speciosa	6,77	6,41	6,87	12,99
	Pflanzenseide, Calotropis gigantea	6,68	7,64	8,18	15,46
	Rohrkolbenwolle, Typha angustifolia	7,07	8,89	9,57	18,08
Monocot. Baste	Manilla, Musa textilis, gehechelt	7,81	14,68	15,92	30,11
	Pite, Agave americana, gehechelt	7,10	7,87	8,47	16,02
	Aloë, Aloë perfoliata, gehechelt	7,90	8,39	9,11	17,22
	Coïr (Cocos), Cocos nucifera	7,36	20,38	22,00	41,59
	Tillandsia, Tillandsia usneoïdes	8,10	10,28	11,18	21,13
Dicotyle Baste	Nessel, Urtica dioica, gebleicht	8,15	—	—	—
	Chinagras, Boehmeria nivea	7,84	0,71	0,77	1,46
	Jute, Corchorus capsularis, ordinärste Sorte	8,06	19,60	21,30	40,26
	Papiermaulbeerbaum, Morus papyrifera	6,03	2,36	2,51	4,74
	Flachs, Lin. usitatissimum, ordinärer russischer, schlecht geröstet, gebrochen	8,40	0,45	0,49	0,92
	Flachs, Courtray (belgischer), gehechelt	8,71	—	—	—
	Hanf, Cannabis sativa, italienischer, gehechelt	7,93	2,60	2,82	5,33
	Hanf, polnischer, gehechelt	8,20	2,65	2,89	5,46

Da der Hanf im Gegensatz zum Flachs deutlich verholzt ist, könnte in zweifelhaften Fällen die Methylzahl ein brauchbares Unterscheidungsmerkmal für Hanf u. Flachs liefern. (Chem.-Ztg. **20**. 461. 10/6. Trautenau. Versuchsstat. für Flachsbau und Flachsbereitung.) Meyer.

C. **Stelling**, *Beitrag zur Beurteilung des Leimes.* Die auf dem Gehalte in Glutin und Chondrin beruhende Klebkraft des Leimes wird hauptsächlich beeinträchtigt durch die bei der Fabrikation desselben entstehenden Zersetzungsprodukte. Zur Bestimmung der letzteren, des sog. „Nichtleimes“ verfährt Vf. folgendermafsen: 15 g Leim werden in einer 250 ccm haltenden Flasche mit 60 g W. eine Nacht lang eingeweicht und dann auf dem Wasserbade gelöst. Nach Ersatz des verdampften Wassers füllt man unter Schütteln mit Sprit von 96° bis nahe zur Marke auf; nach dem Erkalten wird genau eingestellt, nach 6 Stdn. filtriert und 25 oder 50 ccm des Filtrates eingedampft. Der Rückstand wird bei 100° getrocknet und gewogen. Die Resultate, von denen Vf. einige mitteilt, sind genau genug, um ein annäherndes Urteil über die Herstellungsart eines Leimes zuzulassen. (Chem.-Ztg. **20**. 461—62. 10/6.) Meyer.

E. **Kayser**, *Beitrag zur Fabrikation des Gerstenweines.* Jacquemin, veranlafst durch die Beobachtung Pasteur's u. a., dafs die Weinhefe aus Bierwürze ein Ge-

tränk von weinartigen Eigenschaften mache, hat in einen weinsteinhaltigen Gerstenmost Weinhefe eingesät und ein Getränk erhalten, welches von saurem Geschmack war und den Vorzug vor dem Wein besafs, dafs es einen Trockenextrakt von 60 g i. l. lieferte. Von dem Gedanken ausgehend, dafs man diesen Wert vermindern und ihn den in spanischen und italienischen Weinen vorhandenen annähernd hoch erlangen könne, wenn man bei 60° braut und zugleich soviel wie möglich den Maltosegehalt im Most durch gleichzeitige Einw. von Diastase während der Gärung steigert, wurde ein Gerstenmost, der sterilisiert war, mit verschiedenen Heferassen geimpft und die vergorene Fl. auf ihren Gehalt an Extrakt, Maltose und Dextrin geprüft. Hierbei zeigte es sich in der That, dafs diejenige Fl., in der die Diastase durch Erhitzen der Fl. auf 120° wirkungslos gemacht worden war, den höchsten Dextringehalt lieferte. Ein sehr niedriger Dextringehalt verblieb in solchen Fll., die aus einer Mischung von durch Kochen und durch Filtrieren sterilisierten Mostes bestand.

Die Darst. eines Gerstenweines führt Vf. in der Weise aus, dafs er fein gemahlene Gerste, deren Stärke durch $^1/_2$stündiges Erhitzen auf 120° aufgeschlossen war, nach dem Erkalten auf 60°, mit Malzextrakt micht und der Verzuckerung überläfst; diese Fl. wird in sterilisierte Gefäfse keimfrei filtriert und mit Keimhefen versetzt. Die mit drei verschiedenen Hefen hergestellten Weine hatten einen Extraktgehalt von 20—26 °/₀₀, Maltosegehalt von 5—9 °/₀₀ und Dextringehalt von 7—9,4 °/₀₀, während der Most vor der Gärung 91,4 °/₀₀ Extrakt, 60,7 °/₀₀ Maltose und 23,5 °/₀₀ Dextrine enthielt. Die vergorenen Fll. hatten einen frischen und angenehmen Weingeschmack, es fehlte ihnen aber der säuerliche und pikante Geschmack. Letzterer wird aber durch Zusatz von Weinstein (1 g pro Liter) vor der Gärung erzeugt; das hierbei entstehende Getränk moussiert. (Ann. Inst. Pasteur **10**. 346—50.) Proskauer.

Patente.

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure.* Den Ausgangspunkt für die Synthese der neuen Farbstoffe bildet der neue und eigentümliche Zwischenkörper:

—N=N—Paradiamin—γ-Säure—γ-Säure—.

Aus diesem entstehen die Farbstoffe entweder durch unmittelbar folgende Kombination mit einem Phenol oder Amin, ein Verfahren, das zu Farbstoffen von folgendem Typus führt:

R—Paradiamin—γ-Säure—γ-Säure.

Oder aber man wendet das Verf. des Patentes Nr. 64398 auf den Zwischenkörper an, d. h. man diazotiert ihn nochmals u. verbindet ihn dann erst mit Aminen und Phenolen. Man gelangt dabei zu Farbstoffen von der allgemeinen Zus.:

R—Paradiamin—γ-Säure—γ-Säure—R.

Die sämtlichen Körper sind bedeutend leichter löslich und namentlich ungleich lichtechter, als die Kombination aus diazotierten fertigen Diaminschwarzfarbstoffen. (Patentbl. **17**. 309. DRP. 86110. 29/4. 94.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Erzeugung von primären Disazofarbstoffen mit Hilfe der Amidonaphtole.* Analog den Amidonaphtolsulfoss. vermögen auch die Amidonaphtole selbst mit 2 Mol. Diazoverbb. zu sogen. primären Diazofarbstoffen sich zu vereinigen, welche tiefe, meist schwarze Nuancen zeigen und vollständig waschund säurebeständig sein sollen. Das Verf. besteht darin, dafs die Faser mit der Lsg. des Amidonaphtols in Ätznatron imprägniert und dann in ein Bad gebracht wird, das einen Überschufs einer Diazoverb. in essigsaurer oder alk. Lsg. enthält. (Patentbl. **17**. 400. DRP. 86848. 9/8. 94.)

Schlufs der Redaktion: den 14. Juli 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 6. 5. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Krüger, *Über die Einrichtung elektrochemischer Laboratorien* (Forts. von **96.** I. 1257). Es werden ausführliche Winke gegeben über Raumverteilung und Aufstellung der App. für Elektrolysenzimmer, Schmelzraum, elektrometallurgisches und galvanoplastisches Zimmer. (Elektrochem. Ztschr. **3.** 76—82.) SCHMITZ-DUMONT.

Richard Lorenz, *Die elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid.* Im Anschluſs an des Vfs. Arbeit: „Versuche zur Begründung eines gemeinsamen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens“ (**95.** II. 1017), hat Vf. nunmehr die Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse von wasserfreiem u. von verunreinigenden fremden Metallen befreitem Chlorzink zu 1,49—1,50 Volt bestimmt. Die Elektrolyse wurde in einem schwer schmelzbaren, schräg liegenden Probierröhrchen vorgenommen. Als Elektroden dienten vier dünne Kohlenstifte in einer Anordnung, wie sie bereits in der ersten Arbeit beschrieben worden ist. Der zersetzende Strom war ein Akkumulatorenstrom von 72 Volt, der ein schnelles Durchlaufen der einzelnen Phasen der Elektrolyse (vollständige Entwässerung, Zers. der fremden Metallchloride und schlieſslich Elektrolyse des Chlorzinks) ermöglichte. Auſserdem konnte das Röhrchen noch in zwei andere Stromkreise eingeschaltet werden, nämlich in einen, welcher die Elektrolyse unter variabler Klemmenspannung auszuführen gestattete — Ampèremeter und Voltameter ergeben die nötigen Daten E und i — und in einen dritten Stromkreis, in welchem ein Wechselstrom zirkulierte, mit Hilfe dessen der Widerstand des Elektrolyten w mit der WHEATSTONE'schen Brücke und Telephon ermittelt wurde. Die Zersetzungsspannung s berechnet sich dann aus der Gleichung: $s = E = iw$. (Z. Anorg. Ch. **12.** 272—76. 13/7. [14/4.] Göttingen. Inst. f. physik. Ch.) MEYER.

G. C. Schmidt, *Beiträge zur Kenntnis der Fluoreszenz.* Nach den Ansichten von E. WIEDEMANN und seinen Schülern müſste jeder Licht absorbierende Körper auch fluoreszieren, sofern nicht die im Molekül durch die absorbierten Strahlen erregten Schwingungen durch die Dämpfung zu sehr abgeschwächt werden. Die Dämpfung erfolgt innerhalb des Moleküls oder durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des fluoreszierenden Körpers oder zwischen diesen und den Molekülen des Lösungsmittels. Weil bei festen Lsgg. Zusammenstöſse zwischen den Molekülen, welche die Dämpfung bewirken, nicht stattfinden, so wird bei ihnen die Dämpfung am geringsten, die Fluoreszenz, wenn eine solche eintritt, am stärksten sein. Die Verss. mit festen Lösungen zahlreicher Anilinfarbstoffe in verschiedenen farblosen Substanzen, z. B. Hippurs., Benzoës., Gelatine, Eiweiſs, Zucker u. a., ergaben in den meisten Fällen starke Fluoreszenz. Der Vf. glaubt, allgemein den Satz aufstellen zu dürfen, daſs alle Körper fluoreszieren, wenn man sie in das richtige Lösungsmittel einbettet. Die Farbe des Fluoreszenzlichtes des gelösten Körpers ist unabhängig davon, ob das Lösungsmittel fluoresziert, und in welcher Farbe es fluoresziert. Die Farbe ist zuweilen von der Natur des Lösungsmittels unabhängig, variiert aber bei anderen Stoffen sehr wesentlich mit der Natur des Lösungsmittel. Die Farbe variiert zuweilen mit der Zeit, die nach der Erregung verflossen ist. Die Konzentration der festen Lsg. ist ohne wesentlichen Einfluſs. Die Körper fluoreszieren meist nur, wenn

sie in festen Körpern gelöst sind, nicht aber, wenn sie von Wolle, Papier, Seide etc. nur adsorbiert sind. Lebhafte Fluoreszenz zeigten namentlich die in Zucker und Gelatine gebetteten violetten Farbstoffe, einige rote Farbstoffe und Modebraun. Die untersuchten Gemische von Farbstoff mit festem Lösungsmittel sind nach der von O. Lehmann angegebenen Methode dargestellt worden. Die Gemische waren in allen Teilen homogen, und deshalb betrachtet sie der Vf. als wirkliche feste Lsgg., nicht wie Lehmann als Überwachsungen der reinen Krystalle des festen Lösungsmittels durch ein Gemisch von Farbstoff mit Lösungsmittel. — In einem zweiten Teil berichtet der Vf. über Verss., die v. Lommel'sche Theorie der Fluoreszenz, welche von einer Analogie der Erscheinungen der Fluoreszenz mit akustischen Erscheinungen ausgeht, experimentell zu prüfen. Die Messungen der Absorptions- und Fluoreszenzspektren, welche sich aufser auf den sichtbaren Teil des Spektrums auch auf das Infrarot erstreckten, und in diesem Teil nach der Methode von Becquerel mit Stuot'scher Blende, sowie auf bolometrischem Wege vorgenommen wurden, ergaben, dafs die Absorptions- und Fluoreszenzspektren nicht die von der v. Lommel'schen Theorie geforderte Lage besitzen. (Wiedemann's Ann. **58**. 103—30. Erlangen. Habilitationsschrift. Sep. vom Vf.) Bodländer.

Julius Altschul, *Nach Autoren benannte Reaktionen und Reagenzien.* Vf. hat sich der lobenswerten Mühe unterworfen, die vor nunmehr 11 Jahren (Pharm. Centr.-H. 1885. Nr. 35) von A. Schneider veröffentlichte Sammlung nach Autorennamen benannter Rkk. und Reagenzien in neubearbeiteter und erweiterter Form herauszugeben. Diese in alphabetischer Reihenfolge abgefafste Zusammenstellung entspricht unleugbar einem grofsen Bedürfnisse und erspart dem Experimentator viele Arbeit und Zeit, die sonst auf das Nachschlagen in der Litteratur verwendet werden mufste. Das Verdienst Schneider's, als erster diese Sammlung verfafst zu haben, ist in Vergessenheit geraten, und der Verfasser betont mit Recht, dafs es ein Gebot der Pflicht ist, auf die Priorität Schneider's in dieser Beziehung hinzuweisen. Während das im Jahre 1885 veröffentlichte Verzeichnis etwa 200 Artikel aufführte, umfafst das jetzt vorliegende 600 Nummern. Im allgemeinen wurden wie früher nur qualitative Rkk. aufgenommen, quantitative nur insofern, als dieselben auch zur qualitativen Prüfung Anwendung finden. Die Mehrzahl der behandelten Gegenstände gehört dem techn.-chemischen, pharmazeutischen und physiologischen Gebiete an, von bakteriologischen Reagenzien sind nur wenige wichtigere aufgenommen, was bei der übergrofsen Fülle der auf diesem Gebiete veröffentlichten Vorschriften in der That nicht Wunder nehmen darf. Vf. hat besondere Mühe darauf verwendet, die Beziehungen einzelner Rkk. zu einander durch Hinweise anzudeuten, und die zahlreichen Modifikationen wichtiger Rkk. als solche hervorzuheben. So z. B. sind bei der Ehrlich'schen Diazork. mit Diazobenzolsulfos. auf pathologisch veränderten Harn die von Pentzoldt u. a. gemachten Modifikationen angeführt, sowie die Art und Weise beschrieben, wie man in drei verschiedenen Fällen, je nach dem Zweck der Unters., die Rkk. auszuführen hat. Die vorliegende Nr. 28 der Pharm. Centr.-H. enthält die Rkk. von Adamkiewicz (auf Eiweifsstoffe) bis Lafon's Rk. auf Digitalin. In Nr. 29 wird der Schlufs folgen, ein Sachregister soll die Benutzung der Sammlung wesentlich erleichtern. Schliefslich sei darauf hingewiesen, dafs das Verzeichnis der Rkk. etc. als Sonderabdruck im Buchhandel erscheint im Verl. der Expedition der Pharm. Centr.-H. in Dresden. (Pharm. Centr.-H. **37**. 429—44.) Proskauer.

Meyer Wildermann, *Notiz über den Dissociationsgrad von Elektrolyten bei 0°.* Infolge eines Mifsverständnisses von des Vfs. Mitteilung giebt Wood (**96**. I. 188) an, dafs der Vf. keine gute Übereinstimmung zwischen den aus der Leitfähigkeit u. der Gefrierpunkterniedrigung bestimmten Werten der elektrolytischen Dissociation von SS., Basen und Salzen gefunden hätte. Das ist nicht der Fall. Die vom Vf.

gefundene Übereinstimmung ist eine sehr gute. Die kleinen Unterschiede lassen sich vielleicht durch genaue Bestimmungen der Leitfähigkeiten bei 0° beseitigen. WOOD's Bestimmungen sind deshalb hierfür unbrauchbar, weil er die Leitfähigkeiten in unendlicher Verdünnung nicht direkt bei 0° gemessen, sondern die Werte von μ_∞ bei 0° durch Extrapolation bestimmt hat. (Philos. Mag. [5.] **42.** 102—3. Oxford.) BODLÄNDER.

Quirino Sestini, *Über die Bestimmung der Formel chemischer Verbindungen auf Grund der analytischen Resultate.* Vf. hat eine zwei Druckseiten umfassende Tabelle berechnet, welche dazu dient, die Minimalformel einer Verb. zu berechnen, deren analytische Daten bekannt sind. Die gewonnenen Prozentzahlen werden durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividiert. Die so erhaltenen Verhältniszahlen werden so umgerechnet, daſs eine der Zahlen gleich 1 wird. Nunmehr sucht man in der Tabelle diejenige Kolonne, in welcher die zuletzt gewonnenen Verhältniszahlen vorkommen. Die Stellen, welche diese Zahlen in der Kolonne einnehmen, geben die ganzen Zahlen, welche den betreffenden Elementen zukommen. (L'Orosi **19.** 149—53. Mai.) FROMM.

A. Bartoli, *Der Kompressibilitätskoeffizient der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.* Vf. und STRACCIATI haben vor mehreren Jahren für die KW-stoffe aus Petroleum von Pennsylvanien eine Reihe von physikalischen Konstanten bestimmt. Für dieselben KW-stoffe werden in vorliegender Arbeit die Kompressibilitätskoeffizienten bestimmt. Die Resultate finden sich in folgender Tabelle:

Formel	K. Grade	D_0.	Kompressibilitätskoeffizient bei ca. 23°
C_6H_{14}	+ 68	0,6950	0,000 1592
C_7H_{16}	+ 93	0,7328	0,000 1341
C_8H_{18}	+117	0,7463	0,000 1214
C_9H_{20}	+137	0,7624	0,000 1125
$C_{10}H_{22}$	+160	0,7711	0,000 1054
$C_{11}H_{24}$	+181	0,7817	0,000 0974
$C_{12}H_{26}$	+199	0,7915	0,000 0917
$C_{13}H_{28}$	+219	0,8017	0,000 0874
$C_{14}H_{30}$	+238	0,8130	0,000 0827
$C_{15}H_{32}$	+260	0,8224	0,000 0787
$C_{16}H_{34}$	+280	0,8287	0,000 0754

(Gaz. chim. ital. **26.** I. 466—71. 28/6. [16/3.].) FROMM.

A. Bartoli und E. Stracciati, *Über die spezifische Wärme der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} aus dem Petroleum von Pennsylvanien bei konstantem Volum.* Mit Hilfe der Werte für die Kompressibilität der KW-stoffe berechnen Vf. die spezifische Wärme bei konstantem Volum. Während die spezifische Wärme bei konstantem Druck u. gleicher Temperatur merklich dieselbe ist für die verschiedenen KW-stoffe C_nH_{2n+2}, wächst die spezifische Wärme bei konstantem Volum mit dem Molekulargewicht u. der Kompliziertheit der Formel des Kohlenwasserstoffes. Das Verhältnis $\frac{C}{c}$ (C = spezifische Wärme bei konstantem Druck; c = spezifische Wärme bei konstantem Volum) der beiden spezifischen Wärmen wächst regelmäſsig mit der Abnahme des Molekulargewichts, bleibt aber immer niedriger, als der Wert 1,41, welcher bei den Gasen erreicht wird. (Gaz. chim. ital. **26.** I. 472—74. 28/6. [16/3.].) FROMM.

A. Bartoli, *Über die Wahl der Wärmeeinheit.* Vf. hält es für wahrscheinlich, daſs das W. bei 0° molekulare Gruppierungen enthält, ähnlich, wie sie sich im festen

W. finden, u. glaubt, dafs zur Zerstörung dieser Gruppierungen eine gewisse Wä menge notwendig ist. Darum hält es Vf. für vorteilhafter, die Einheit der Wärme bei 15° zu bestimmen. (Gaz. chim. ital. **26.** 475—82. 28/6. [16/3.].) Fromm

G. Carrara und **J. Zoppellari**, *Reaktionsgeschwindigkeit in ungleichart Systemen. II. Zersetzungen einiger Verbindungen des Schwefels und Phosphors Wasser.* Vff. setzen die Unterss. mit dem früher beschriebenen App. (vergl. 992) fort. Die erhaltenen Resultate finden sich in folgender Tabelle:

Substanz	Molekulargewicht	Temperatur. Grade	Zeit in Minuten, welche ist, um die folgenden Teile Molekulargewichtes zu		
			$^1/_{100}$	$^1/_{500}$	$^1/$
Thionylchlorid, $SOCl_2$ . . .	119	1	38′	7′ 32″	4′
Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 . . .	135	10	554′	87′ 33″	40′
„ „ . . .	„	30	244′	50′ 8″	—
Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$.	215	10	—	76′ 19″	31′
„ „ .	—	30	—	24′ 51″	10′
Phosphortrichlorid, PCl_3 . .	137,5	5	—	38′ 52″	17′
Phosphortribromid, PBr_3 . .	271	5	92′ 38″	22′ 13″	10′
„ „ . .	—	10	—	11′ 45″	5′
Phosphoroxychlorid, $POCl_3$.	153,5	5	—	39′ 10″	18′
„ „ .	—	10	—	19′ 31″	9′
Phosphorsulfochlorid, $PSCl_3$.	169,5	10	—	—	706′
„ „ .	—	30	—	—	405′

(Gaz. chim. ital. **26.** I. 483—93. 28/6. [5/3.] Padua. Univ.-Inst. f. allg. Ch.) Fromm

Natale Vianello Moro, *Über die Bildungsgeschwindigkeit der Alkalixanthoge* Durch die vorliegenden Verss., bei welchen in absolut alkoh. Lsg. CS_2 und K ferner CS_2 und NaOH, endlich CS_2 und Alkalialkoholate in Anwendung kom wird festgestellt, dafs die Rkk. nach den Gleichungen zweiter Ordnung oder di kularen Gleichungen verlaufen. (Gaz. chim. ital. **26.** I. 494—501. 28/6. [5/3.] Pa Chem. Univ.-Inst.) Fromm

M. Carey Lea, *Über numerische Beziehungen zwischen den Atomgewichten Elemente.* Vf. nimmt einige Modifikationen in der von ihm aufgestellten Ta (**95.** II. 6) vor u. bildet dann innerhalb der Horizontalreihen die Differenzen zwis den benachbarten Atomgewichten. In dieser Differenzentabelle sind jedoch diejeni Elemente, welche nur gefärbte Ionen zeigen, nicht berücksichtigt, weil sie keine ziehung mit den beiden anderen Klassen von Elementen, den stets ungefärbten u den sogen. Übergangselementen mit gefärbten und ungefärbten Ionen zeigen.

Die Differenzen sind folgende:

18	16,5	44,5	47
16	16	46	47
—	—	48	49
—	—	45	49
—	—	44	88
—	—	—	88
—	—	45	88
15	41,3	46,7	88
16	42	45	90

16	44	46	88
17	44	45	88
16	47	46	—

Die ersten Differenzen nähern sich also der Zahl 16; dann kommt eine längere Reihe von 20 Gliedern mit der Differenz 41,3 beginnend und allmählich, aber nicht regelmäſsig auf 49 ansteigend. Die anderen Differenzen betragen 88 mit der einen Ausnahme von 90, welche die Elemente In und Tl betrifft. (Z. Anorg. Ch. **12**. 249 bis 252. 13/7. [16/3.].) MEYER.

P. Walden, *Zur Charakteristik optisch-isomerer Verbindungen.* Auf Grund der Beobachtungen von PASTEUR wird gewöhnlich angenommen, daſs alle optisch-aktiven Körper in enantiomorphen Formen krystallisieren. Diese Annahme ist, wie der Vf. an einer groſsen Anzahl von Beispielen zeigt, nicht richtig. Zwar ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daſs sich bei genauerer Unters. die Enantiomorphie an einzelnen Körpern dieser Klasse noch nachweisen läſst; indessen haben die genauesten Unterss. von STRÜVER, HINTZE, BEYER, POPE, HAUSHOFER u. a. für gewisse aktive Körper zweifellos die Abwesenheit der sich nicht deckenden Hemiëdrie ergeben. Als Merkmal einer racemischen Verb. gegenüber einem inaktiven Gemenge betrachtet man es ferner, daſs eine solche einen höheren F. besitzt, als die aktiven Komponenten. Diese Annahme ist gleichfalls irrig; in zahlreichen Fällen hat die racemische Verb. gleichen F., wie die Komponenten, in noch zahlreicheren hat sie niedrigeren F. Auch die geringere Löslichkeit ist kein sicheres Unterscheidungsmittel zwischen einer racemischen Verb. und den Komponenten. Dagegen zeigt sich, daſs dem höheren F. immer die geringere Löslichkeit entspricht, wobei die höher schm. u. die schwieriger l. Form die inaktive oder eine aktive Verb. sein kann. In einzelnen Fällen, namentlich bei den Chlorbernsteinss., den Mandelss. und den Glutaminss., hat die inaktive Modifikation die doppelte Löslichkeit, wie die aktiven Modifikationen. Dies deutet auf eine vollständige Spaltung in der Lsg. Eine Kontraktion bei der Entstehung einer racemischen Verb. aus ihren aktiven Komponenten tritt ein bei Äpfelsäure, Camphers., Isocamphers. und Traubens. Dagegen zeigt sich eine Volumvermehrung bei der Bildung folgender racemischer Verbb.: Chlorbernsteins., Brombernsteins., Mandels. und Glutamins. Also auch das höhere D. ist nicht charakteristisch für die racemischen Verbb. Ein höheres D., als das der Komponenten, ist immer verbunden mit höherem F. Die elektrische Leitfähigkeit aller inaktiven SS. ist gleich derjenigen ihrer aktiven Komponenten, woraus für verd. Lsgg. der vollkommene Zerfall der racemischen Verbb. sich ergiebt. Diejenigen inaktiven Stoffe, die gleichen oder niedrigeren F. besitzen, als die aktiven Stereoisomeren und hiernach für bloſse Gemische angesehen werden könnten, haben eine verschiedene Krystallform u. sind dadurch als selbständige chemische Individuen ausreichend charakterisiert. Doch kann auch das Merkmal der selbständigen Krystallform zur Entscheidung der Frage nach der Racemie einer inaktiven Verb. manchmal versagen. Die Rechts- u. Linksformen haben stets gleiches D., gleiche Löslichkeit und gleichen F. Als wahre racemische Verb. kann jede inaktive aus der d- und l-Form bestehende Substanz betrachtet werden, sobald sie eine von den aktiven Komponenten verschiedene Krystallform aufweist und ein verschiedenes D. besitzt; parallel damit kommt ihr gewöhnlich auch ein verschiedener F. und eine andere Löslichkeit zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1692—1707. 13/6. Riga. Polytechnikum.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

J. M. C. Paton, *Die Menge der im Wasser enthaltenen Luft.* Der Vf. auf die Bedeutung des Gehaltes des Wassers an gelösten Gasen für den Betri Dampfmaschinen mit Kondensvorrichtung, sowie von Pumpen aufmerksam. die in Quell- und Brunnenwässern durchschnittlich vorhandenen Mengen gel. fehlen Angaben in der Litteratur. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 409—10. 30/6. Notti Section. [17/6.*].) Bodlän

Paul Sabatier, *Über die dunkelblaue Nitrosodisulfonsäure.* Vf. hat ve die Ursache der Blaufärbung, welche bei Zusatz von Cuproverbb. zu einer L Natriumnitrit und H_2SO_4 entsteht (vgl. S. 318), aufzuklären. Die Färbung zum Teil sicher von der mit dem Cu verbundenen S. her, welche zugleich sti und schwefelhaltig sein mufs. Eine solche S. ist nicht bekannt, Fremy hat Salz der Nitrosodisulfons. dargestellt von der Formel $NO(SO_3K)_2$, welches si violetter Farbe löst, die Lsgg. werden aber mit Säuren direkt entfärbt. — D Raschig (87. 474) dargestellten K-Salze geben auch dunkelviolette Lsgg., den vom Vf. bereiteten Lsgg. ähnlich sind. — Der Vf. hat nun versucht, die $NO(HSO_3)_2$ direkt darzustellen. Auf folgendem Wege wurde eine blaue Lsg. er nachdem verschiedene andere Verss. direkte Resultate nicht ergeben hatten. mit SO_2 gesättigte, auf 0° abgekühlte und mit $^1/_4$ Vol. W. verdünnte H_2SO ein Gemisch von gleichen Teilen NO u. Luft eingeleitet. Nach einiger Zeit ein lebhaftes Kochen der anfangs farblosen Lösung, und die Fl. färbt sich i violettblau. Die Rk. erfolgt in zwei Phasen, welche folgenden Gleichungen entspr

$$(2NO + O + 2SO_2) + H_2O = 2[NO(HSO_3)],$$
farblos.

$$2[NO(HSO_3)] = NO + NO(HSO_3)_2.$$
dunkelblau.

Die so erhaltenen blauen Lösungen entfärben sich allmählich, haben aber gröfsere Beständigkeit als diejenigen der Lsgg. der K-Salze von Fremy u. Ras Halbstündiges Erhitzen auf 100° bewirkt nur geringe Entfärbung. Die Unters. fortgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1479—82. [22/6.*].) He

H. B. Dixon und **J. A. Harker**, *Über die Explosion des Chlorperoxyds* Chem. Soc. London **69**. 789—92. Juni. — C. **96**. I. 949.) Bodländ

H. Erdmann, *Historische Bemerkungen über Vorkommen und physiolo Bedeutung des Jods.* Vf. giebt eine Übersicht über die Entdeckung des Jods in schiedenen Mineralien, in den Tangaschen, in den Natronsalpeterlagern, im stein von Lyon, im Liasschiefer in Württemberg, in den Steinkohlen, im Stei und in den Soolen, ferner in den Fucus- und Ulvaarten und in den Spongien. den Pflanzen findet sich das Jod in Form komplexer, jodhaltiger Kohlensto bindungen. Auch in der Runkelrübe, in der Pottasche, bei einigen Vertretern Süfswasserfauna und im Sekret eines Tausendfufses findet sich das Jod. Weit citiert Vf. die Arbeiten von Chatin, welcher Jod im W., im Schnee und in Luft gefunden haben wollte, kein Jod dagegen in der Luft gewisser abgeschlos waldreicher Gebirgsthäler. Chatin stellte infolge seiner Beobachtung die Lehre normalem Jod auf, wurde aber von vielen Seiten angegriffen und galt schliefslich unzuverlässiger Beobachter. Durch die neuen Arbeiten Baumann's, welche Vf. führlich citiert, hat die Lehre Chantin's eine neue Bedeutung erfahren. Das der Puffotter enthält nach Vf. kein Jod. (Z. Naturw. **69**. 47—51.) Fro

W. Ramsay, *Die Stellung von Argon und Helium unter den Elementen.* Der Vf. giebt einen Bericht über die Entdeckung der beiden Elemente und über die Unterss., durch die deren Einatomigkeit festgestellt wurde. Das Atomgewicht des Heliums beträgt 4,28, das des Argons 39,88. Die Annahme, dafs Argon neben einatomigen auch einige zweiatomige Moleküle enthalte, ist nicht auszuschliefsen, aber sehr unwahrscheinlich. Die Unmöglichkeit, für ein Element mit dem Atomgewicht 39,88 eine Stelle im periodischen System zu finden, hat ferner zu der Annahme geführt, dafs im Argon mehrere einatomige Gase enthalten sind. Neuere Verss. haben aber ergeben, dafs im Argon kein Gas enthalten ist, welches ein höheres D. besitzt, als 19,94. Helium zeigt ein von allen anderen Gasen abweichendes Verhalten darin, dafs es schneller diffundiert, als nach seinem D. zu schliefsen wäre. Die Annahme, dafs im Helium zwei Gase von verschiedenem D. enthalten sind, wird vom Vf. nicht erwähnt. (Oxford Junior Scientific Club, Boyle Lecture [12/6.*]; Chem. News **73.** 283. 19/6.) BODLÄNDER.

H. Kayser, *Über die Spektren des Argons.* Bei den Messungen, die aus äufseren Gründen nicht das gesamte Spektrum umfassen, wurde das rote und das blaue Spektrum getrennt untersucht. Bei einem Druck von 2 mm entsteht, wenn man einfache Entladungen durch die Röhre gehen läfst, das rote Spektrum; das blaue Spektrum tritt auf, wenn man mit der Induktionsrolle einen Kondensator verbindet u. eine Funkenstrecke einschaltet. Bei kleinerem Druck entsteht das blaue Spektrum auch ohne Leidener Flasche und Funkenstrecke, bei höherem mit und ohne Kondensator das rote Spektrum. Bei 2 mm ist es möglich, das rote Spektrum ganz rein zu erhalten. Grofse Schwierigkeiten verursacht es, dafs die Platinelektroden verstäuben, wobei das Argon aus der Röhre verschwindet, so dafs diese fluoresziert. Besser sind dicke Aluminiumelektroden, die in anderen Gasen gar nicht verstäuben und im Argon weniger als Platin. Von dem verstäubten Metall wird das Gas absorbiert, so dafs schliefslich keine Entladungen durch das Rohr hindurchgehen. Wo das Argon bleibt, ob es chemisch gebunden oder gelöst wird, ist noch nicht festgestellt. Beim Erhitzen der Aluminiumspiegel wird es nicht frei. Die Messungen des roten Spektrums erstrecken sich von λ 2967,35—7723,4, die des blauen Spektrums von 2762,11—6684,2. Die Messungen stimmen gut mit denen von CROOKES (**95.** I. 468; II. 563) und von EDER und VALENTA (**95.** II. 1027) überein. Gesetzmäfsig gebaute Linienserien konnten bisher nicht mit Sicherheit konstatiert werden, so dafs die chemische Natur des Argons durch die Spektralanalyse noch nicht aufgeklärt ist. Es ist auch nichts beobachtet worden, woraus man schliefsen könnte, dafs das Argon ein Gemisch mehrerer Elemente sei. (Math. natw. Mitt. Berlin **1896.** 221—34. 21/5.) BODLÄNDER.

Harold Baily Dixon, *Die Bildungsweise der Kohlensäure bei der Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen.* Über den Inhalt dieser Arbeit ist schon (**96.** I. 950) berichtet worden. Nachzutragen ist, dafs bei der Diskussion der Erklärungsversuche für die Notwendigkeit des Wassers bei der Verbrennung des Kohlenoxyds auch die Theorie von M. TRAUBE Berücksichtigung gefunden hat. Zur Spaltung des Wassers durch Kohlenoxyd ist bei hohen Temperaturen die Ggw. von Sauerstoff nicht notwendig, so dafs die Verbrennung des Kohlenoxyds nicht nach dem von TRAUBE angegebenen Schema:

$$CO + H_2O + O_2 = CO_2 + H_2O_2$$

erfolgen mufs. (J. Chem. Soc. London **69.** 774—89. Owens College. Manchester. Juni.) BODLÄNDER.

Müller, *Alkalimetaarsenite und -metaborate.* Aus kryoskopischen Unterss. von Mischungen von Natron und Kali mit Arsenigsäure- und Borsäureanhydrid folgert

Vf., dafs diesen Salzen in wss. Lsg. nicht die von WALDEN (**87**. 1534; **88**. 4
vorgeschlagenen, aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Formeln zukomme. Das anom
Wachsen der Leitfähigkeit schreibt Vf. einer Hydrolyse zu, und die Formeln d
Metaarsenite und Metaborate müssen sein: $NaAsO_2$ und $NaBO_2$. Vf. wird d
Formeln noch durch Bestimmung der Leitfähigkeit unter Vermeidung einer Hyd
lyse bestätigen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 756. 20/6. [20/5.*] Sektion Nanc
HESSE.

G. de Chalmot, *Ein Verfahren zur Darstellung von krystallinischem Silici*
Bei dem (**96**. I. 1186) beschriebenen Verf. erhält man nur kleine Mengen eines G
misches aus Calciumsilicid und Silicium, aus dem das Silicid durch Erhitzung m
HCl und darauf mit Sodalsg. entfernt werden kann, so dafs ein ziemlich reines Silic
zurück bleibt. Bei Anwendung von reineren Ausgangsmaterialien wird die Darst. d
Gemisches von Calciumsilicid mit Silicium schwieriger. Insbesondere scheint e
geringe Menge Eisen für den Prozefs erforderlich zu sein. Leichter erhält man rein
Silicium durch Erhitzung von 40 Teilen gepulverten Quarzes mit 5 Teilen Mn_3O
15 Teilen Holzkohle und 15 Teilen CaO im elektrischen Ofen. Es entstehen G
mische von Mangansilicid mit Silicium, die nur Spuren Calcium und 1—2 % E
enthalten. Durch Behandlung mit Flufss. in der Kälte und Erhitzen des Rückstan
mit HCl entfernt man das Mangansilicid und gewinnt ein von Mangan freies, kryst
linisches Pulver, welches 99,77 % Silicium enthält. Nimmt man an, dafs die in
löslichen Legierung enthaltenen geringen Mengen Eisen und Calcium als Silicide Fe
und $CaSi_2$ enthalten sind, so ergiebt sich ein Verhältnis von Mangan zu Silicium i
dem durch Flufss. zersetzten Teil des Gemisches, welches der Formel $MnSi_2$ en
spricht. (Ann. Chim. Phys. **18**. 536—40. Juli. Spray N. C.) BODLÄNDER.

Orme Masson, *Findet Wasserstoff seinen passenden Platz an der Spitze d Gruppe I oder an der Spitze der Gruppe VII?* Für die Stellung des Wassersto
an der Spitze der Halogene spricht aufser der Wertigkeit die Zweiatomigkeit d
Gases, während die Alkalimetalle im gasförmigen oder gelösten Zustand wahrschei
lich einatomig sind. Es spricht ferner für die Stellung in Gruppe VII der g
förmige Aggregatzustand des Wasserstoffes und der Umstand, dafs auch der ve
flüssigte Wasserstoff keinen metallischen Charakter zu besitzen scheint. Will m
wegen der Fähigkeit des Wasserstoffes, vom Palladium aufgenommen zu werde
Wasserstoff für ein Metall ansehen, so müsste man aus demselben Grunde den Sau
stoff, der vom geschmolzenen Silber und vom Platin gelöst wird, gleichfalls für e
Metall halten. Steht Wasserstoff an der Spitze der Gruppe der Alkalimetalle, s
beträgt die Differenz seines Atomgewichtes gegen das des nächsten Gliedes, d
Lithiums, nur 6, eine sonst nie vorkommende Differenz zwischen den Atomgewichte
zweier Elemente derselben Gruppe. Dagegen ist die Differenz 18 gegen das Ato
gewicht des Fluors nahezu die normale für die ersten Glieder jeder Gruppe. D
anorganischen Chemiker bestimmt hauptsächlich die Ersetzbarkeit des Wassersto
der Säuren durch die Metalle dazu, das Gas an die Spitze der Alkalimetalle z
setzen. Weit gröfser ist aber die Anzahl der Substitutionsprodd. der organisch
Chemie, wobei Wasserstoff durch Halogene ersetzt wird, bei welchem Ersatz d
chemische Charakter der Verb. weit weniger geändert wird, als beim Übergang ei
S. in ein Salz. Wenn Wasserstoff an die Spitze der Halogene gesetzt wird, komm
Helium in die Gruppe VIII; in dieselbe Gruppe setzt der Vf. auch das Argon, de
er, ohne einen Grund hierfür anzugeben, das Atomgewicht 37 zuschreibt. (Chem
News **73**. 283—84. 19/6.) BODLÄNDER.

S. W. Holman, R. R. Lawrence und **L. Barr**, *Schmelzpunkte von Aluminiu Silber, Gold, Kupfer und Platin.* Die Bestimmung der FF. erfolgte durch Messu
der thermoelektromotorischen Kraft eines in das erstarrende oder schmelzende Metal

eingetauchten Paares, welches aus Platindraht und einem Draht aus einer 10% Rhodium enthaltenden Platinlegierung bestand. Zur Kalibrierung des Paares dienten drei Fixpunkte, der F. des Eises, d. K. des Schwefels und F. des Goldes. K. des Schwefels wurde nach CALLENDAR und GRIFFITHS zu 444,53 + (H — 760). 0,082° angenommen, F. des Goldes nach HOLBORN und WIEN zu 1072°. Die Bestimmung der FF. aus den nach der POGGENDORFF'schen Nullmethode gemessenen elektromotorischen Kräften des Thermopaares erfolgte nach zwei Formeln, die von HOLMAN früher entwickelt worden sind. Zur Kontrolle der Bestimmungen dienten die KK. von W. u. von Naphtalin. Für K. von W. ergaben sich nach den beiden Formeln die Werte 91,7 u. 107,3°, als Mittelwert, also 99,5°; für K. von Naphtalin die Werte 211,4 u. 222,4, als Mittelwert 216,9. F. der untersuchten Metalle ist als Mittelwert aus den Berechnungen nach den beiden Formeln:

Cu	Ag	Pt	Al
1095	970	1759	660°.

Sowohl beim Schmelzen als beim Erstarren zeigte sich bei allen Metallen eine Konstanz der elektromotorischen Kräfte während eines gewissen Intervalles, und die Konstanz trat in beiden Fällen bei den nämlichen Werten ein. Die Metalle waren mit Ausnahme des Platins nahezu chemisch rein. Das Platin enthielt etwa $^1/_2$% Verunreinigungen, deren Natur noch nicht ermittelt ist. Die Formel von AVENARIUS zur Berechnung der Temperaturen aus den thermoelektromotorischen Kräften gab für die K. von W. und Naphtalin die Werte 87,4° und 206,6°, die von den richtigen Werten sehr verschieden sind. Für die FF. der untersuchten Metalle ergiebt die Formel von AVENARIUS Werte, die nicht wesentlich von den oben als richtig angenommenen abweichen. Nahezu aber nicht absolut reines Kupfer, wie es leicht im Handel zu haben ist, hat einen F., der von dem des reinsten Kupfers nur unwesentlich sich unterscheidet, während nicht ganz reines Gold einen erheblich von dem des reinen Goldes abweichenden F. aufweist. Es eignet sich daher Kupfer am besten zur Kalibrierung von Thermometern für hohe Temperaturen. (Philos. Mag. [5.] **42**. 37—51. Boston. Mass.) BODLÄNDER.

Frank W. Durkee, *Oxydation von Natriumsulfid u. Natriumhydrosulfid durch Elektrolyse zu Natriumsulfat.* Bei der Elektrolyse bilden sich als Zwischenprodd. Natriumthiosulfat u. Ätznatron; nach 6—7stündiger Elektrolyse mit Platinelektroden und einem Strom von 3,1 Amp. war fast das gesamte Schwefelnatrium in Natriumsulfat übergeführt. Die nämlichen Ergebnisse hatte die Elektrolyse durch Wechselströme. (Amer. Chem. J. **18**. 525—36. Juli.) BODLÄNDER.

H. N. Warren, *Ein rasches Absorptionsmittel für Stickstoff zur Abscheidung von Argon und Darstellung von metallischem Lithium.* Metallisches Lithium erhält man leicht durch Erhitzen von trockenem Lithiumhydroxyd in einer eisernen, tubulierten Retorte, in welche man von Zeit zu Zeit metallisches Magnesium wirft. Es erfolgt eine heftige Rk., bei welcher Dämpfe von metallischem Lithium übergehen. Tränkt man Ätzkalk oder Bariumhydroxyd mit einer konz. Lsg. von Lithiumhydroxyd, mischt der M. Magnesium bei u. erhitzt bei möglichst niedriger Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre, so erhält man eine M., die metallisches Lithium und etwas Barium oder Calcium enthält u. Stickstoff mit gröfster Leichtigkeit, zuweilen unter Aufglühen absorbiert. (Chem. News **74**. 6. 3/7. Liverpool.) BODLÄNDER.

F. W. Küster, *Über die Löslichkeitsverhältnisse des Bariumsulfats.* Die Abhandlung beschäftigt sich mit der Arbeit von R. FRESENIUS und E. HINTZ: „Über eigentümliche Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Baryts" (**96**. I. 1174). Letztere Autoren behaupten auf Grund ihrer Verss., dafs das Bariumsulfat in statu nascendi sich in etwa 100000 Teilen reinen Wassers löst. Vf. polemisiert gegen die

gewählte Art der Versuchsanstellung u. weist nach, dafs diese Lsg. 1 : 100 000 ... übersättigt war. Die Leitfähigkeit einer solchen Lsg. fällt nämlich sofort, wenn ... festes Bariumsulfat mit ihr in Berührung bringt. Ist dann die Lsg. durch A... stallisieren von Bariumsulfat gesättigt, so entspricht die Leitfähigkeit einer Lö... keit von 1 : 425 000, ein Resultat, welches die Angaben von Kohlrausch, Ros... Hollemann bestätigt. — In diesem Sinne können auch die Angaben, welche ... der zitierten Arbeit über die Löslichkeitsverminderung gemacht werden, welche ... Bariumsulfat bei Ggw. von SS. oder von Chlorbarium erfährt, nicht für exakt ge... zumal die Löslichkeitsbeeinflussung bekanntlich von der Konzentration der ... setzten Elektrolyte in hohem Mafse abhängig ist. Es wird dann gezeigt, dafs ... übrigen Beobachtungen über den Einflufs von Salzen und Säuren in der Lsg. ... in voller Übereinstimmung mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts ... finden und daher alles Eigentümliche verlieren. Indem Vf. zum Schlufs betont, ... notwendig es ist, die neueren Errungenschaften der physikalischen und theoreti... Chemie auch auf einfachere Probleme der anorganischen und analytischen Ch... anzuwenden, befürwortet er zugleich die Berücksichtigung derselben beim Lab... toriumsunterricht in der analytischen Chemie. (Z. Anorg. Ch. **12.** 261—71. ... [9/5.] Marburg. Univ.-Lab.) Mey...

D. Konowalow, *Über das Amalgam des Aluminiums.* Das von Hans Wi... cenus und Kaufmann als Reduktionsmittel empfohlene Al-Amalgam hat Vf. auf ... einwirken lassen, um zu einem einfachen Verf. zur Unters. der Natur der Lsg. ... gelangen. Der Vorzug dieses Reagens besteht darin, dafs sich in vielen Fällen ... Prodd. bilden, so dafs keine neuen Bestandteile in die Lsg. gelangen. Das ... Wislicenus' u. Kaufmann's Verf. bereitete Amalgam wurde mit A., Ä. und P... gewaschen. Von PAe. durch einen trockenen Luftstrom befreit, wirkt es auf ... nur wenig W. enthaltenden A. selbst beim Sd. nicht ein. Durch allmähliche ... höhung des Wassergehaltes im A. erhält man eine Lsg., auf die das Amalgam ... Bildung von H und Ausscheidung eines unl. Hydrates beim Sd. der Lsg. be... einzuwirken beginnt. Bei Ggw. von 12,22 und 13,04% W. fand H-Entw. statt, ... Ggw. von 10,5 und 9,1% W. dagegen noch nicht; hieraus ergiebt sich der zur ... nötige Wassergehalt des A. im Mittel zu 11,36%. Bei Essigs. zeigt sich H-E... schon bei einem Wassergehalt von 0,1%, und die Menge des bei anhaltendem ... hierbei entwickelten H überwog diejenige des gegenwärtigen W. Nach Einw. ... Al-Amalgams war keine Änderung der Gefriertemperatur der Essigs. wahrzunehm... Eine Erhöhung der Gefriertemperatur nach Einw. des Amalgams trat bei Essigs. ... höherem Wassergehalt ein infolge der Bildung von basischem Al-Acetat, das ei... Teil des W. der Lsg. entzog. (Pharm. Z. f. Rufsland **35.** 328—29.) Hefelmann.

Charles Combes, *Über die Darstellung von Aluminiumlegierungen auf chemisch... Wege.* Die von Moissan (Seite 234) angegebene Methode zur Darstellung von ... Legierungen verläuft nicht quantitativ, und die entstehende Thonerde kann nicht ... von dem Metall getrennt werden. Die Rk. verläuft besser, wenn an Stelle des Ox... das Sulfid verwandt wird. Die Rk. erfolgt beim F. des Al, das entstehende Alu... niumsulfid steigt an die Oberfläche der Schmelze und kann leicht entfernt werd... Bei Verwendung der Chloride entsteht $AlCl_3$, welches sich verflüchtigt, welches ... auch aufgefangen und ebenso wie das Aluminiumsulfid zur Regenerierung von ... benutzt werden kann. Die Rk. verläuft quantitativ, so dafs man von vornherein d... Gehalt der Legierung berechnen kann. Thermochemische Daten gestatten in d... meisten Fällen eine Berechnung, ob die Rk. möglich ist. Sie findet immer st... wenn eine beträchtliche Differenz zwischen der Bildungswärme des angewand... Metallsulfids und derjenigen des Aluminiumsulfids existiert. Da nun die Bildu... wärme für $Al^{2}/_{3}S$ = 41,4, für NiS = 19,4, für ZnS = 43,0, für MnS = 45,2 ...

ist, so wird NiS reagieren, ZnS und MnS nicht. Metallchloride können auch dann reagieren, wenn ihre Bildungswärme etwas gröfser ist, als diejenige des Aluminiumchlorids. Die Bildungswärme von Al$^1/_3$Cl ist gleich 53,6 Cal., die von Mn$^1/_2$Cl = 56 Cal., man erhält aber doch eine Legierung des Mn unter Ausscheidung von $AlCl_3$.

In einem einfachen PERROT'schen Laboratoriumsofen konnten auf diesem Wege bei einer Temperatur, welche etwas über der Schmelztemperatur des Al lag, Legierungen sehr schwer schmelzbarer Metalle wie Ni, Mn, Cr etc. dargestellt werden. Bemerkenswert ist, dafs ein Teil des Na, welches das Al häufig enthält, bei dieser Behandlung entfernt wird. Das bei der Operation gewonnene Aluminiumsulfid zeigt alk. Rk., man kann das entfernte Na leicht bestimmen. Von der *Aluminiumnickellegierung* wurden Proben bis zu 20% Ni gewonnen. Bei diesem Gehalt ist die Legierung brüchig und krystallisiert beim Abkühlen. — *Aluminiummanganlegierung* wurde durch Zusatz von Stücken wasserfreien Manganochlorids zu geschmolzenem Al dargestellt. Das $AlCl_3$ verflüchtigt sich schnell u. kann in einem Kondensationsapparat aufgefangen werden. Bei einem Gehalt von 4% hat die Legierung krystallinischen Bruch. — *Aluminiumchromlegierung* wurde durch Anwendung von Chromsesquichlorid erhalten. Die Rk. ist sehr heftig, eine Legierung mit 7% ist sehr brüchig und von feinkrystallinischer Struktur. Die Legierung mit 13% läfst sich pulverisieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1482—84. [22/6.*] Ecole de Physique et de Chimie industrielles.) HESSE.

M. Marc Delafontaine, *Über einige kolloidale Verbindungen der seltenen Metalle.* Setzt man zu einer mäfsig konz. Lsg. von Yttriumacetat allmählich Ammoniak, bis ein geringer Überschufs desselben vorhanden ist, so bildet sich kein Nd., auch wenn man die Fl. Tage lang stehen läfst. Beim Kochen scheidet sich aus der opalisierenden Lsg. ein gelatinöser Nd. aus, der sich beim Abkühlen l., wenn nicht lange gekocht wurde. Durch Dialyse läfst sich das Ammoniumacetat gröfstenteils entfernen. Durch Behandlung einer Lsg. von Yttriumacetat mit Yttererde erhält man gleichfalls eine kolloidale Lsg. Aus diesen Lsgg. wird durch Erhitzen auf 60° oder durch Zusatz von etwas Oxals. der gröfste Teil der Yttererde ausgeschieden. Durch Eindampfen der Lsg. bei möglichst niedriger Temperatur oder durch freiwillige Verdunstung erhält man einen durchsichtigen, dem Gummi arabicum ähnlichen Rückstand, der sich nicht immer vollständig in k. W. wieder l. Ähnliche Prodd. geben die Acetate von Didym, Lanthan und Erbium. (Chem. News **73**. 284. 19/6. Chicago.) BODLÄNDER.

A. Granger, *Über die Einwirkung von Phosphor auf einige Metallchloride.* In der für Eisensesquiphosphid beschriebenen Weise (**96** I. 1094) wurden *Nickelsesquiphosphid*, Ni_2P_3, ein graues, kryst., graphitglänzendes, leicht zerbrechliches Produkt, und *Kobaltsesquiphosphid*, Co_2P_3, eine schwarze, metallglänzende, leicht zerbrechliche Verb., dargestellt. Beide Körper sind nicht magnetisch. HCl, HNO_3, Königswasser sind ohne Einw., Cl wirkt erst bei hoher Temperatur ein. Beim Erhitzen auf Rotglut werden die Phosphide nicht verändert, in der Gasflamme erhitzt, verlieren sie P und hinterlassen einen geschmolzenen, metallischen Rückstand. — Beim Erhitzen unter den gleichen Bedingungen geben Quecksilber-, Zinn- u. Kadmiumchlorid kein analoges Resultat, Gold- und Silberchlorid bilden metallisches Au und Ag. Cuprichlorid wird zuerst in Cuprochlorid, dann in Kupferdiphosphid, welches früher beschrieben worden ist, verwandelt, wenn die Temperatur dunkle Rotglut nicht erreicht. Bei dunkler Rotglut wurde ein kryst. Phosphid von ähnlichem Aussehen wie das bereits erwähnte CuP_2, aber von höherem Gehalt an Cu (70,28%), möglicherweise eine Verb. Cu_2P_2 gewonnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1484—85. [22/6.*].) HESSE.

M. Höhnel, *Zur Kenntnis der Metaplumbate.* Vf. hat durch Umsetzung von Calciummetaplumbat (**95**. II. 993) mit neutralen Acetaten von Schwermetallen einige

weitere Plumbate dargestellt. *Zinkmetaplumbat*, $PbO_3Zn + 2H_2O$, rotbraunes, krystallinisches Pulver, hergestellt durch mehrstündiges Digerieren von feingeschlämmtem Calciummetaplumbat mit einer Zinkacetatlsg. (schwacher Überschuſs), Auswaschen des Reaktionsprod., Digerieren mit verd. NaOH-Lsg., nochmals auswaschen, absaugen und trocknen. — *Kupfermetaplumbat*, PbO_3Cu, tiefschwarzes Pulver, Darst. wie vorher, jedoch Digerieren mit verd. NH_3 anstatt NaOH. *Manganmetaplumbat*, grauschwarzes, krystallinisches Pulver. — *Bleimetaplumbat*, PbO_3Pb, amorphe Verb. von der Farbe des $Fe_2(OH)_6$, ist itentisch mit dem Bleisesquioxyd von Jacquelain. — Alle diese Verbb. sind beständig. (Arch. der Pharm. **234**. 397—400. 24/6. [8/5.] Breslau. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

E. **Mulder** und J. **Heringa**, *Über ein Peroxynitrat des Silbers.* I. (Verh. kon. Akad. Wetenschappen. Amsterdam. [1.] **3**. Nr. 8. — C. **96**. II. 14.) Arendt.

K. **von der Heide** und K. A. **Hofmann**, *Über Verbindungen der niedrigen Molybdänoxyde und -sulfide mit Ammoniak und mit Cyankalium.* Angeregt durch die Theorie von A. Werner (s. die IV. Mitteilung, **95**. II. 560) haben die Vff. die Aufnahmefähigkeit der niederen Oxyde und Sulfide des Molybdäns gegenüber NH_3 und KCN geprüft, von dem Gedanken ausgehend, daſs die Tendenz zu einer solchen Anlagerung unter Bildung von Molekülverbb. bei „Verbindungen erster Ordnung" der Hypothese von Werner gemäſs um so ausgesprochener sein müsse, je weiter die Zahl der mit dem Metall verbundenen Sauerstoff-, Schwefel-, Chloratome von der die Grenze der Aufnahmefähigkeit bezeichnenden Koordinationszahl absteht; d. h., daſs die niederen Oxyde, Sulfide etc. leichter ein anderes Molekül addieren werden, als die höheren.

Wurde Molybdänsäure in salzsaurer Lsg. mit Zink reduziert und aus der Lsg. das Molybdänsesquioxyd mit Kalilauge gefällt, so nahm letzteres beim monatelangen Stehen unter konz. NH_3 kein Ammoniak auf, sondern oxydierte sich nur successive zu Dioxyd u. Trioxyd. Bei der Reduktion von Ammoniummolybdat mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade scheidet sich zuerst ein orangefarbener Nd. unter Gasentw. ab, welcher sich wieder zu einer grünbraunen Fl. löst; die dunkelrote Krystalle der Zus. $4MoO_3.MoO_2.2NH_3.7H_2O$ abscheidet. — Führte man die Reduktion mit Hydrazin aus, so konnte eine ammoniakhaltige, krystallisierte Verb. nicht erhalten werden. Eine ähnliche NH_3-Verb.: $2MoO_3.MoO_2.NH_3.5H_2O$, hat Rammelsberg beschrieben. Andere Ammoniakderivate niederer Molybdänoxyde darzustellen, gelang nicht.

Wurde Molybdänsäure mit einem Überschuſs von Kalilauge versetzt, das Kalisalz in W. gelöst und eine konz. Lsg. von Cyankalium zugegeben, so trat auf Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin beim Erwärmen gelbrote Färbung und Stickstoffentwicklung auf. Die Lsg. wird schlieſslich rotviolett, und es scheidet sich ein krystallinischer, violetter Körper ab, welcher aus Kalilauge in schön violetten, monoklinen Krystallen auskrystallisiert. $MoO_2.4KCN.NH_2OH.H_2O$. Zu einer hydroxylaminfreien Verb. $MoO_2.4KCN.10H_2O$ gelangt man, wenn man auf eine mit Cyankalium versetzte Kaliummolybdatlsg. Natriumamalgam einwirken läſst, besser jedoch, wenn man Molybdäntrioxyd mit Jodkalium und Salzs. reduziert, wobei sich nach Mauro u. Danesi Molybdänoxyjodid, MoO_2J, bildet. Letzteres wird durch Erwärmen zers., u. das Jod mit Wasserdampf abgetrieben, worauf die rote Fl. mit Kali neutralisiert wird. Es wird eine konz. Lsg. von Cyankalium zugegeben und nach dem Farbenumschlag in Blau mit einem groſsen Überschuſs von Kalilauge versetzt, worauf sich obige Verb. in blaustichig-roten, rhombischen Krystallen abscheidet, deren wss. Lsg. intensiv blau ist; ob diese Lsg. eine andere Verb. enthält, konnte mit Sicherheit nicht entschieden werden. Sie ist offenbar identisch mit der von Péchard aus Molybdändioxydhydrat und Cyankalium erhaltenen, aus der blaue Nadeln der angeb-

lichen Zus. $MoO_2Cy_2 + 2KCy$ krystallisierten. Vff. konnten diese Verb. nicht erhalten; die aufgestellte Formel ist auch im Hinblick auf Darst. und Eigenschaften unwahrscheinlich.

Die Einw. von Cyankalium auf Molybdändisulfid hat drei verschiedene wohlcharakterisierte Doppelverbb. geliefert. Das aus einer salzsauren Lsg. von Molybdändioxyd gefällte Disulfid l. sich in Cyankaliumlsg. mit grüner Farbe; aus dieser Lsg. fällt A. ein allmählich erstarrendes Öl, welches, in W. gel., der Krystallisation überlassen wird. Bei einer gelinden und kurzen Einw. bilden sich grüne Nädelchen von seidenartigem Glanze. $Mo_2S_3.6KCN.5H_2O$. — Läfst man die grüne Lsg. des Disulfids in Cyankalium bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum rasch eindampfen, so scheiden sich rotbraune Nadeln aus, deren Analyse die Zus. $Mo_2.SOCy_2.4KCy.4H_2O$ ergab. — Läfst man dieses Salz mit der ursprünglichen Mutterlauge längere Zeit über Schwefels. stehen, so treten an seine Stelle allmählich schwarzgrüne Krystalle von der Zus. $Mo_2S_4Cy_2.5KCy.7H_2O$. Die von Péchard beschriebene Verb. MoS_2Cy_2. 2KCy konnte nicht erhalten werden. (Z. Anorg. Ch. **12**. 277—92. 13/7. [5/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Meyer.

N. Tarugi, *Über das Platinamalgam und seine Anwendung in der analytischen Chemie.* Metallisches Magnesium schlägt aus den Lsgg. von Quecksilberchlorid und Platinchlorid die betreffenden Metalle nieder. Läfst man aber Magnesiumpulver auf eine Lsg. einwirken, welche beide Salze gleichzeitig enthält, so erhält man einen schwarzen Nd. eines Platinamalgams, welcher sich vollständig in konz. HNO_3 löst. Vf. bereitet solche Amalgame mit 1%, 50% und 99% Platin, welche alle die Löslichkeit in konz. HNO_3 zeigen, u. alle beim Erhitzen im Rohr das Quecksilber wieder verlieren. Diese Platinamalgame unterscheiden sich von den von Boettger und Joule beschriebenen. Vf. hält die letzteren für Gemenge. Werden Platin u. Quecksilber einzeln durch Magnesium niedergeschlagen, so lassen sich diese Ndd. nicht zu einem Amalgam vereinigen; ein solches Prod. wird nur teilweise von konz. HNO_3 gelöst. Durch besondere Verss. schliefst Vf. die Möglichkeit aus, dafs etwa beigemengtes Merkurochlorid die Löslichkeit von Platin in HNO_3 bedingen könnte. — Vf. wünscht, die beschriebene Rk. in der Analyse zur Trennung von Quecksilber, Platin u. Gold zu verwerten. Hierbei verfährt er wie folgt: Die Sulfide von Quecksilber, Gold und Platin werden in Königswasser gelöst, der Verdampfungsrückstand dieser Lsg., in W. aufgenommen, wird in der Kälte mit Oxalsäure versetzt zur Abscheidung des Goldes. Nun wird, wenn nötig, filtriert, das Filtrat mit HCl schwach angesäuert und mit metallischem Magnesium versetzt. Entsteht ein schwarzer, in HNO_3 unl. Nd., so liegt Platin vor, ist der Nd. schwarz, aber in HNO_3 l., so besteht er aus Platin u. Quecksilber, ist er endlich grau, so besteht er nur aus Quecksilber. (Gaz. chim. ital. **26**. 1. 425—31. 28/6. [10/2.] Pisa. Univ.-Inst. für pharmaz. Chemie.) Fromm.

Organische Chemie.

L. Brugnatelli, *Bemerkungen über die Krystallform der Adipinsäure und ihres Ammoniumsalzes.* Die Adipinsäure scheidet sich in kleinen, glasglänzenden, oft blätterigen oder zu strahligen Gruppen vereinigten Krystallen aus, wenn man eine nicht zu stark konz. Lsg. in sd. Essigäther langsam bis zu 25—30° erkalten läfst. Monoklin 1,9637 : 1 : 1,79?, ac = 42° 55′. Die Krystalle sind entweder tafelig oder prismatisch nach (001), stets auf {100} parallel zur Vertikalaxe gestreift und weisen gewöhnlich blos {001}, {100} und {110} auf. Starke, negative Doppelbrechung. — Das Ammoniumsalz der Adipinsäure scheidet sich in schönen Krystallen aus einer mit Ammoniak gesättigten wss. Lsg. aus. Monoklin, 0,6747 : 1 : 0,9778, ac = 81° 45′.

Wasserhelle, langgestreckte, sechsseitige Tafeln nach (100). (Z. Krystall. **26.** 2
299. Pavia. Min. Inst.) HAZA

Minguin und **Wohlgemuth**, *Krystallform einiger Campherderivate.* 1. *camphocarbonsäuremethyläther*, Formel I., F. 85°. Aus Äther ziemlich monokline Prismen, 0,7292 : 1 : 0,6209, ac = 116° 0′. Rechtsdrehend in alkoh. Die Krystalle mit {110}, {100}, {010}, {001}, {$\bar{1}$11}. — 2. *Methylcamphocarbo äthyläther*, Formel II., F. 60°. Aus Ä. grofse, rhombische Prismen, 0,8822 : 1 : 1, Rechtsdrehend in alkoholischer Lösung. Krystalle mit {110}, {100}, {111}, und zuweilen {011}.

I. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C.CH_2.CO_2CH_3\\ CO\end{matrix}$

II. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C.CH_2.CO_2.C_2H_5\\ CO\end{matrix}$

(Z. Krystall. **26.** 328—29. Ref. GROTH.) HAZA

G. Wyrouboff, *Krystallform des Lävoglucosans*, $C_6H_{10}O_5$. Dargestellt TANRET. F. 178°. In Lsg. linksdrehend. Rhombisch, 1,0164 : 1 : 0,5674. vorherrschend, zugeschärft durch {011}, am Ende {110}, {201} u. untergeordnet (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11.** 952. Paris; Z. Krystall. **26.** 329—30. Refer. G
HAZA

Frank Clowes, *Grenzen der Explosibilität von Mischungen von Acetyle Luft und Nachweis kleiner Mengen Acetylen in der Luft.* Gemische von 3— Acetylen mit Luft können durch Erhitzung zur Explosion gebracht werden. Grenzen der Explosibilität sind weitere als bei irgend einem anderen Gase, und rührt davon her, dafs nicht nur durch Verbrennung des Acetylens eine Expl herbeigeführt werden kann, sondern auch durch den Zerfall des endothermen in seine Bestandteile. Man kann kleine Mengen Acetylen sehr scharf durch die Vf. angegebene Sicherheitslampe (**92.** II. 21) mittels des über einer Wasserstoffl auftretenden Lichtkegels nachweisen. — In der Diskussion wurde berichtet, spontane Explosionen des aus Calciumcarbid entwickelten Acetylens durch mengungen von Phosphorwasserstoff verursacht werden. Enthält der zur Darst. Calciumcarbid verwendete Kalk etwas Phorphorsäure, so bildet sich Calciumpho das in Berührung mit W. selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff entwickelt. RA PICTET stellt reines, flüssiges Acetylen her, dessen Verwendung sicherer ist al des Calciumcarbids. Calciumcarbid wird in grofsen Mengen aus den Vereinigten St exportiert; die zu seiner Darst. notwendige Elektrizität wird durch die Wass des Niagarafalles sehr billig geliefert. Die Gefahr, dafs die Flamme des Acety in dem Rohr zurückschlagen und eine Explosion des reinen Acetylens im In der Lampe verursachen könnte, sieht der Vf. für ausgeschlossen an. (J. Soc. C Ind. **15.** 418—19. 30/6. Nottingham Section [17/6.].) BODLÄND

Henri Moissan, *Über die Bildung gasförmiger und flüssiger Kohlenwass bei Einwirkung von Wasser auf Metallcarbide. Klassifizierung der Carbide.* stellt in dieser Arbeit die Resultate seiner Unterss. über die Metallcarbide zusam bespricht insbesondere die Zers. der Carbide durch W. u. teilt hiernach die Car ein in solche, welche bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von KW-st zers. werden, und in solche, welche diese Rk. nicht zeigen. Zur zweiten Klasse hören die Molybdän-, Wolfram- und Chromcarbide. Aus den zahlreichen Unt erfolgt eine allgemeine Thatsache, dafs die bei hoher Temperatur gewonnenen Car stets eine einfache Formel aufweisen und häufig nur in einer Verb. existieren. sonderbare Bildung von flüssigen und festen KW-stoffen hat geologisches Int Vf. ist der Meinung, dafs die Bildung von Methan und von Petroleum in der N

zum Teil auf dieser Rk. beruhen kann. Die bei der Einw. von W. auf Carbide entstehenden KW-stoffe sind zum größten Teil ungesättigter Natur. Bei hohen Temperaturen werden sich auch petroleumartige KW-stoffe bilden. Wahrscheinlich ist die Bildung der verschiedenen Petroleumarten auf verschiedenartige Ursachen zurückzuführen. — Einige vulkanische Erscheinungen lassen sich durch die Bildung von gasförmigen, flüssigen und festen KW-stoffen durch Einw. von W. auf Carbide, welche in den tieferen Erdschichten wahrscheinlich vorkommen, erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1462—67. [22/6.*].) HESSE.

Paul Rivals, *Über die Äthylester der Chloressigsäuren.* Aus früheren Unterss. wurde der Schluſs gezogen, daſs die Chloressigs. in ihrem thermischen Verhalten sich mehr der Ameisens. als der Essigs. nähere. Für die Esterifizierung der Chloressigss. berechnet Vf. aus seinen Versuchsresultaten folgende Gleichungen:

$$C_2Cl_3O_2H + C_2H_6O = C_4H_5Cl_3O_2 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad +2 \text{ Cal.}$$
$$C_2H_3ClO_2 + C_2H_6O = C_4H_7ClO_2 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad +3 \text{ Cal.}$$

Vergleicht man diese Werte mit den für Essigester u. Ameisenester ermittelten:

$$C_2H_4O_2 + C_2H_6O = C_4H_8O_2 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \quad -2{,}4 \text{ Cal.}$$
$$CH_2O_2 + C_2H_6O = C_3H_6O_2 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \quad +4{,}4 \text{ Cal.}$$

so ergiebt sich eine Bestätigung der obigen, allgemeinen Beziehung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1489—91. [22/6.*].) HESSE.

A. Michael und **J. E. Bucher**, *Zur Konstitution der Oxalessigsäure.* Die Arbeit bringt vorerst folgende experimentelle Resultate: Oxalessigester sowie asymmetrischer Dioxybernsteinsäureester gehen beim Behandeln mit konz. HCl in der Kälte quantitativ in Oxalessigs. über; diese, mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erwärmt, giebt Acetoxymaleïnanhydrid. Aethoxyfumarester, mit HCl verseift, giebt Oxalessigs., mit k. verd. Alkali verseift, Aethoxyfumars., F. 132—134°. Aus dieser wird durch Essigsäureanhydrid das flüssige Anhydrid der Äthoxymaleïns. gebildet, Äthoxymaleïns., mit HCl behandelt, liefert ebenfalls Oxalessigs. Dibrombernsteinsäureester 1 Mol. mit 2 Mol. Na-Äthylat reagierend giebt Äthoxyfumarester neben etwas asymmetrischem Diäthoxybernsteinsäureester, bei Anwendung von mehr Na-Äthylat kehrt sich das Mengenverhältnis dieser Prodd. um; Äthoxymaleïnester wurde hierbei in keinem Falle gefunden. Einw. von Na-Äthylat auf Acetylendicarbonester führt in der Kälte zu einem Gemisch von asymmetrischem Diäthoxybernstein-, Äthoxyfumar-, Äthoxymaleïnester, während beim Erhitzen nur die beiden letzteren entstehen.

Aus dem Entstehen von Oxalessigs. durch Erwärmen von $HO_2C.CH_2.C(OC_2H_5)_2.CO_2H$, durch Einw. von W. auf Acetoxymaleïnsäureanhydrid und durch Wirkung von HCl auf Äthoxyfumars. folgt, daſs in Oxalessigs. keine Carbinolgruppe vorhanden. Bei Annahme eines Carboxyls müſste Oxalessigs. gemäſs Entstehung aus Acetoxymaleïnsäureanhydrid Hydroxymaleïns., nach Bildung aus Athoxyfumarester Hydroxyfumars. sein; Überführung einer fumaroiden Form in die maleïnoide durch HCl ist indes noch nicht beobachtet, und überdies die Beständigkeit der Oxalessigs. gegen HCl nicht mit maleïnoider Natur vereinbar. Vorgenannte Entstehungen der Oxalessigs. erklären sich dahin, daſs die primär gebildeten Oxyss. labil sind und sich in $CO_2H.CO.CH_2CO_2H$ umlagern. Ebenso ist dem Oxalessigsäureester Ketonkonstitution zuzuschreiben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1792—93. 13/7. [25/6.]). SCHMITZ-D.

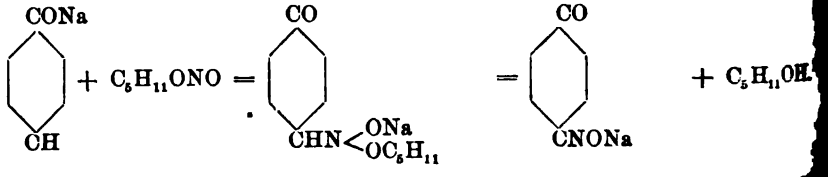
J. Traube, *Über die Tautomerie der Acetessigester.* W. WISLICENUS hat gefunden, daſs der Formylphenylessigester in methylalkoh. und äthylalkoh. Lsg. mit Eisenchlorid nur schwache Rotfärbung giebt, in Chlf. u. Bzl. sehr starke Rotfärbung. Dies deutet darauf, daſs der Ester in den letzteren Lsgg. in der Enolform CH(OH):

$C(C_6H_5).CO_2C_2H_5$, in den alkoh. Lsgg. in der Aldoform $CHO.CH(C_6H_5).CO_2C$ reagiert. Auch der Acetessigester reagiert mit Eisenchlorid je nach der Natur Lösungsmittels verschieden, nur ist hier der Einfluſs des letzteren gerade der um kehrte. In alkoh. Lsg. tritt starke Rk., in Chlf. und Bzl. schwache Rk. ein. Lösungsmittel gruppieren sich, von dem an, in welchem die Rotfärbung am stärk ist, in folgender Reihenfolge: Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, W., Pyr Glycerin, Aceton, Methylacetat, Äthylacetat, Äthyläther, Paraldehyd, Methylal, Chlf., CS_2, Tetrachlorkohlenstoff. In Äthylalkohol nimmt die Intensität der färbung allmählich zu; dies deutet darauf, daſs der den Übergang der Ketoform Acetessigesters in die Enolform begünstigende Einfluſs des Lösungsmittels plötzlichen Übergang bewirkt, sondern daſs die Umwandlung Zeit erfordert. ergiebt sich auch daraus, daſs D. der Lsgg. in Äthylalkohol allmählich zuni Im extremsten Falle betrug die Zunahme nach 20-stünd. Stehen der Lsg. 0,00 Die Enolform muſs nach den vom Vf. bestimmten Atomvolumen ein niedri Lösungsvolum, also ein höheres D. in der Lsg. haben, als die Ketoform. (Ber. D chem. Ges. **29**. 1715—23. 13/7. Berlin. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER

A. Michael, *Zur Kenntnis der Additionsvorgänge bei den Natriumderivaten Formyl- und Acetessigestern und Nitroäthanen.* Diese Vorgänge beruhen auf Bil von Additionsprodd., in welchen das Na vollständiger neutralisiert wird als d seine Bindung in genannten Estern. So tritt bei Einw. von $\dot{C}HONa.\dot{C}H.CO_2C$ auf Phenylisocyanat C_6H_5NCO zunächst das Na an O des ungesättigten Carbonyls Isocyanat und die dadurch freiwerdenden Kohlenstoffaffinitäten $CHO.\dot{C}H.CO_2C$ und $C_6H_5N\dot{C}ONa$ vereinigen sich unter Kohlenstoffbindung. Ebenso ist die Bild von Nitromethanazobenzol keine Substitution, sondern Addition von Na an das gativste der ungesättigten N des Diazosalzes, wodurch eine C- und eine N-Affi frei werden, welche sich gegenseitig sättigen. Dann wird Na durch Zerfall Additionsprod. unter Bildung von NaCl gesättigt:

$$CH_2N{<}^{ONa}_{O} + C_6H_5.N\dot{:}N \underset{Cl}{} = C_6H_5.N{:}N.CH_2NO_2 \;(\text{Na, Cl}) = C_6H_5N{:}N.CH_2NO_2 + \text{N}$$

Analog vollzieht sich die Rk. zwischen Na-Phenylat und Amylnitrat:



Vf. dehnt diese Ansicht auf alle Substitutionen aus, wobei ein O-haltiges Ra an Stelle von an C gebundenem H tritt; es handelt sich seiner Auffassung nach um Addition von lose gebundenem H an ungesättigten O und gegenseitige Sättig der freiwerdenden Affinitäten, z. B.:

$$C_6H_6 + ONOOH = C_6H_5NO(OH)_2 = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

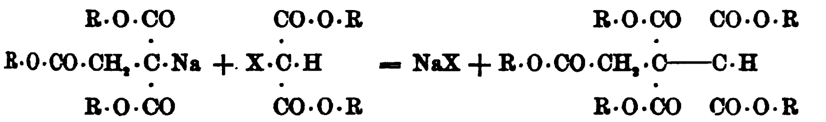
Als Beleg hierfür die Beobachtung des Vf., daſs $C_2H_5NO_2$ und C_6H_6 bei G von $AlCl_3$ $C_6H_5NO_2$ bilden. — Synthese von C-Derivaten aus Na-Nitroäthanen tr demgemäſs ein, wenn der zu addierende C nicht zu stark negativen Charakter Na-Nitroäthane addieren sich ferner zu $\Delta\alpha\beta$-Fettestern unter Bildung von C-Deriv

Die komplizierten Vorgänge bei Ersatz von an C gebundenem H durch M oder negative Radikale faſst Vf. nach folgenden Beispielen auf: Bei Ersatz von d

H in Nitromethan durch Na entsteht eine labile Verb., da Na geringere Verwandtschaft wie H zu C, aber größere wie H zu O besitzt; Na geht darum sekundär zum C über, wobei unvollständige Sättigung zwischen C und N entsteht. Bei Rückersatz des Na durch H kehrt sich der Vorgang um. Die analoge Wirkung negativer Radikale zeigt sich z. B. bei Ersatz eines Methylen-H im Acetessigester durch Acetyl. Der lockernde Einfluß des Acetyls erstreckt sich dann hauptsächlich auf die zu ihm in α-Stellung befindlichen Atome, und es wird eine Wanderung des α-H vom α-C zum β-Acetyl-O möglich unter unvollständiger Sättigung des entsprechenden C. So würden Körper entstehen, deren Existenz als Carbinol- oder Ketonderivat von sehr schwachen Einflüssen, bezw. Temperaturänderungen abhängig wäre (analog dem Rhodanwasserstoff). Derartige Labilität ist im Anschluß an CLAISEN's Unterss. über Formylcampher dem Einfluß von Formyl, Carbäthoxyl und Camphyl zugeschrieben und hiernach Übergang des Formyls in die stabilere Oxymethylenform angenommen worden. Vf. jedoch ist der Ansicht, daß die ursprünglichen Verb. Formylverbb. sind und erst bei Einführung von Na in Na-Oxymethylenverbb. übergehen. Existenz der Formylgruppe läßt Erklärung der spezifischen Eigenschaften und Rkk. jener Körperklasse zu, die für Oxymethylen unmöglich wäre. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1794—99. 13/7. [25/6.] Tufts College. Mass., U. S. A.) SCHMITZ-DUMONT.

E. Mulder, *Derivate der Wein- und Parabrenztraubensäure* (Verh. Kon. Akad. Wetenschappen, Amsterdam [1.] **3**. Nr. 6. Sep. v. Vf. — C. **96**. I. 797.) ARENDT.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XII. Quantitativer Verlauf der Synthesen von Estern fünf-, sechs- u. siebenbasischer Fettsäuren.* Nach der Gleichung:

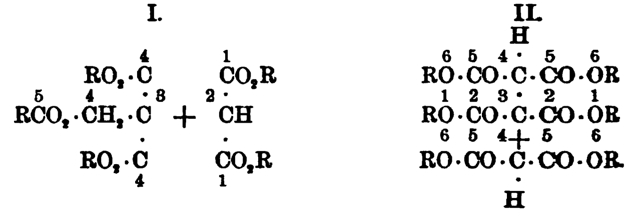


sollten bei normalem Verkettungsverlauf Ester einer fünfbasischen (Propargylpentacarbon-) Säure entstehen. Die mit ·RO· besetzten kritischen Stellen (1—5; 1—6) beeinflussen nach der dynamischen Hypothese den Reaktionsverlauf, u. zeigte es sich auch hier, daß bei R = Methyl u. Äthyl, X = Chlor, resp. Brom die Erzeugung obigen normalen Verkettungsproduktes relativ am leichtesten bei der Kombination von Methyl und Brom vor sich geht. „Ausweichprodukte" treten hierbei zwar schon auf, jedoch nicht in dem Maße, wie bei der Äthylesterkombination.

1. Natriumäthenyltricarbonsäuretrimethylester und Brommalonsäuredimethylester liefern als hauptsächliches Verkettungsprod. den normalen Körper, den *Propargylpentacarbonsäuremethylester (Pentandisäure-2-dimethylsäure-3-methylsäurepentamethylester)*, $C_{13}H_{18}O_{10}$ (F. 87—88°, viereckige Tafeln aus warmem Benzol mittels absol. Äther).

2. Natriumäthenyltricarbonsäuretriäthylester und Chlormalonsäurediäthylester lieferten u. a. neben 47% regenerierten Äthenyltricarbonsäureesters das normale Verkettungsprod. (s. u.), ferner als Ausweichprod. den *Acetylentetracarbonsäureester* (F. 76°).

3. Natriumäthenyltricarbonsäuretriäthylester und Brommalonsäurediäthylester ergaben das normale Prod., den *Propenylpentacarbonsäureester*, $C_{18}H_{28}O_{10}$ (K. 234° bei 12 mm ca 44% der Theorie), als abnormes Prod.., den *Dicarbintetracarbonsäureester* (F. 56°; kleine Menge) und eine größere Menge regenerierten Äthenyltricarbonsäureesters. — Es ist demnach die Verkettung zu dem normalen Prod. bei allen drei Kombinationen eingetreten (I.).



Der Typus der Ester der sechsbasischen S. (II.; s. S. 17) enthält an den Verkettung (+) direkt beteiligten Kohlenstoffatomen keine Alkylgruppen, sich die Fernwirkung der Radikale R, welche mehrfach in den kritischen Pos 1—6 stehen, besonders deutlich äufsert. Natriumacetylentetracarbonsäureät und Chlormalonsäurediäthylester geben nicht die normale Verkettung (V C. Rach, Ber. Dtch. chem. Ges. 17. 2784), u. unterscheiden sich folgende zwei binationen deutlich in bezug auf den Reaktionsverlauf:

4. Natriumacetylentetracarbonsäuretetramethylester und Brommalon methylester liefern den erwarteten sechsbasischen Ester (F. 136° aus h. alkohol; S. 17), ferner in geringer Menge den Dicarbintetracarbonsäuretetra ester (F. 121° aus Methylalkohol).

5. Natriumacetylentetracarbonsäuretetraäthylester und Brommalon äthylester geben nur in sehr geringer Menge das sechsbasische, normale kettungsprod., in grofser Menge dagegen die Ausweichprodd. *Acetylentetra säureester* (F. 76°) und *Dicarbintetracarbonsäureester* (F. 56°):

$$2\begin{matrix}(C_2H_5O.CO)_2CH \\ (C_2H_5O.CO)_2\dot{C}Na\end{matrix} + 2Br.CH(COOC_2H_5)_2 = 2NaBr +$$

$$2\begin{matrix}(C_2H_5O.CO)_2CH \\ (C_2H_5O.CO)_2\dot{C}H\end{matrix} + \begin{matrix}C(COOC_2H_5)_2 \\ \ddot{C}(COOC_2H_5)_2.\end{matrix}$$

Es war hier der „räumliche Faktor" entscheidend, indem bei Besetzung „1—6" durch Methyl die normale Verkettung, dagegen durch Äthyl die dung der „Ausweichprodukte" stattfindet.

6. Natriumpropargylpentacarbonsäurepentäthylester und Brommalon äthylester führen wohl zu dem siebenbasischen Ester, derselbe zersetzt sich doch beim Destillieren und konnte daher nicht isoliert werden. Erhalten wurde etwas Dicarbintetracarbonsäureester, regenerierter Propargylpentacarbonsäureester vermutlich Isallylentetracarbonsäure, $C_7H_8O_8$ (F. 143°).

Obige Versuche zeigen, dafs die Grenze erreicht ist, über welche hinaus quantitative Aufklärung der Verkettungserscheinungen bei Malonesterkombin nicht mehr möglich ist. Vf. wird zeigen, dafs auch Verkettungsvers. mit dem äthyldisulfonmethan (III.), einem dem Malonester (IV.) ähnlichen Körper:

III.

$$\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}SO_2.C_2H_5 \\ SO_2.C_2H_5\end{matrix}$$

IV.

$$\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CO_2.C_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5\end{matrix}$$

abnorm verlaufen können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1741—50. 13/7. [22/6.] Chem. Lab. d. Polytechn.) Wach

Paul Rivals, *Über Acetal und Monochloracetal.* Aus der Bildungswärme Acetals (+125,6 Cal.) und des Chloracetals (+129,7) u. aus den früher für Monoc aldehyd angegebenen Werten berechnet Vf. folgende Gleichungen:

C_2H_4O (flüssig) + Cl_2 = C_2H_3ClO (flüssig) + HCl . . . . +28,3 Cal.
$C_6H_{14}O_2$ (flüssig) + Cl_2 = $C_6H_{13}ClO_2$ (flüssig) + HCl . . . . +26,1 Cal.

Die Bildungswärme von Chloracetal, wenn man von Monochloraldehyd und A. ausgeht, ist also gleich der Bildungswärme von Acetal, wenn man vom Aldehyd ausgeht:

C_2H_4O + $2C_2H_6O$ = H_2O + $C_6H_{14}O_2$ . . . . . —2,3 Cal.
C_2H_3ClO + $2C_2H_6O$ = H_2O + $C_6H_{13}ClO_2$ . . . —4 Cal.

Die Substitution von Cl im Aldehyd scheint also keinen thermischen Einfluſs auf die Bildung der Äthylderivate des Aldehyds zu haben. Die Essigsäure und ihre Äthylderivate verhalten sich anders. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1488 bis 1489. [22/6.*].) HESSE.

C. F. Cross, F. J. Bevan u. **Claude Smith**, *Konstitution der Getreidecellulosen.* (J. Chem. Soc. London **69**. 804—18. Juni. — C. **96**. II. 24.) BODLÄNDER.

A. Piutti und **E. Giustiniani**, *Über Maleïnsäurederivate einiger fetter Amine.* KÖRNER und MENOZZI haben (**95**. I. 873) durch Einw. von Jodmethyl auf Dimethylasparagin eine S. $C_6H_7NO_4$, F. 208°, erhalten und dieselbe als Methylfumaramins. angesprochen. GIUSTINIANI hat (**92**. I. 435) durch die Dest. der sauren Malate des Methylamins u. anderer Amine Säuren erhalten, darunter eine vom F. 149°, welche er gleichfalls als Methylfumaraminsäure angesprochen hat. Die vorliegende Arbeit, welche bestimmt ist, diesen Widerspruch zu lösen, stellt durch Synthesen mittels Maleïnsäureanhydrid und Aminen fest, daſs alle von GIUSTINIANI früher als Fumarsäurederivate beschriebenen Verbb. nunmehr als Maleïnsäurederivate aufzufassen sind. Alle diese Verbb. werden durch Alkalien verseift unter Abspaltung von Fumarsäure, durch Baryt dagegen unter Abspaltung von Maleïnsäure. — Aus Methylamin und saurem Fumarsäureäthylester entsteht die bereits bekannte Methylasparagins. Aus Maleïnsäureanhydrid u. Methylamin entsteht Methylmaleïnaminsäure, F. 149°, welche bei der trockenen Dest. Methylfumaramid, F. 90—92°, liefert. Analog bekommt man Äthylmaleïnaminsäure, F. 126°, u. Äthylmaleïnimid, F. 45,5°; ebenso entsteht Benzylmaleïnamins., F. 138°, welche ein Bromadditionsprod., F. ca. 80°, liefert, u. Benzylmaleïnimid, F. 67,5°. (Gaz. chim. ital. **26**. I. 431—40. 26/6. [3/1.] Neapel. Univ.-Lab. f. pharm. Chemie.) FROMM.

Heinrich Aufschläger, *Über das Verhalten stickstoffhaltiger organischer Körper gegen Mehrfachschwefelkalium bei höherer Temperatur.* ERDMANN und MARCHAND fanden 1842, daſs sich beim Überleiten von N aus Luft über ein glühendes Gemenge von unreinem K_2SO_4 enthaltendem K_2CO_3 mit Zuckerkohle Spuren von KCNS bilden. Weit empfindlicher wird die Rk., wenn man statt des wenig reaktionsfähigen freien N seine Verbindungen und statt des unreinen K_2CO_3 Mehrfachschwefelkalium anwendet. Erhitzt man eine N-haltige organische Substanz mit der doppelten Menge von Kaliumpolysulfid im Kugelröhrchen oder Porzellantiegel zur Rotglut, so bilden sich weit gröſsere Mengen von KCNS, als wie beim Vers. von ERDMANN u. MARCHAND. Ist die Substanz sehr flüchtig, so leitet man den Dampf über zur schwachen Rotglut erhitztes, in einer schwer schm. Glasröhre befindliches K-Polysulfid. — Nachweis des KCNS. In der filtrierten Lsg. der Schm. fällt man die l. Sulfide mit $ZnSO_4$-Lsg. unter Zusatz von wenig NaOH-Lsg. völlig aus, filtriert vom ZnS ab und versetzt das Filtrat mit $CuSO_4$-Lsg. Sofort oder nach einiger Zeit entsteht ein CuCNS-Nd., der abfiltriert, ausgewaschen und auf dem Filter mit verd. $FeCl_3$-Lsg. übergossen, eine tiefpurpurrote Lsg. liefert, die beim Erhitzen ihre Farbe nicht verändert. — A. Im einseitig geschlossenen Rohr mit Schwefelkalium erhitzt, gaben die Rhodanrk. 1. Aliphatische Verbb.: NH_4-Salze, Säureamide, Säurenitrile. — 2. Aromatische Verbb.: Nitro-KW-stoffe,

Amido-KW-stoffe, Nitrophenole, N-haltige Alkohole, Säureamide, Alkaloide, B… (Phenylhydrazin), Azokörper, Diazoamidoverbb., Albuminate, endlich Blutkohle … B. Nach Überhitzen ihrer Dämpfe über glühendes Schwefelkalium gab… die Rhodanrk.: NH_4-Salze, Amine, Nitrile, Amidoss., Saccharin, Aldehyde … Anorganische N-haltige Körper wurden mit Schwefelkalium und K_2CO_3, resp. … Weinsteinkohle gemengt u. wie oben behandelt: NH_4-Phosphat u. -Sulfat, KNO_3 … Ein Gemisch aus N_2O_3 u. CO_2 giebt beim Überleiten über glühendes Schwefelkali… ebenfalls Rhodan. — Es scheint hiernach, dafs die Überführung des N i… Rhodan als eine allgemeine Rk. N-haltiger Körper aufzufassen ist. A… Harnstoff wurden rund 10% der theoretisch möglichen Menge an Rhodankalium … bildet, ein Beweis, dafs die Ausbeute an Rhodan unter Umständen relativ hoch … (Z. Anal. Chem. **35**. 314—18. Graz. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Georg Kassner, *Beitrag zur Kenntnis der Ferricyansalze und ihre Anwend… als Oxydationsmittel.* Bei der Verwendung des Ferricyankaliums und anderer Fe… cyansalze zu Oxydationszwecken treten während der Oxydation dunkle Färbung… der Fll. auf. Dieselben sind namentlich auffallend, wenn man eine wenig gefärb… organische Substanz, deren Oxydationsprod. selbst ungefärbt ist, z. B. Leinen- o… Baumwollfaser, mit kalter Ferricyankaliumlsg. oxydiert; hierbei scheidet sich … zuweilen $Fe_2(OH)_6$ ab. Die Entstehung dieser dunklen Färbungen ist auf ei… inneren Vorgang in der Ferricyankaliumlsg. selbst zurückzuführen und war Ve… anlassung zu eingehenderen Unterss. über diese Vorgänge, deren Resultate folgen… sind. 1. Die Ferro- und Ferricyansalze erleiden durch ätzende Alkk. eine Spaltu… (Dissociation) zu $Fe(OH)_2$, bezw. $Fe_2(OH)_6$ und Cyanalkali. — 2. Die oxydiere… Wirkung der Ferricyansalze kommt dadurch zu stande, dafs das in der Lsg. d… Dissociation enthaltene, aber in löslichem (bezw. kolloidalem) Zustande vorhande… $Fe_2(OH)_6$ zu $Fe(OH)_2$ reduziert wird, welches letztere sofort durch das ebenfalls i… folge Dissociation vorhandene Cyanalkali in Ferrocyansalz verwandelt wird. … 3. Unter Berücksichtigung dieser Thatsachen und in Verb. mit anderen Erscheinung… (vgl. MICHAELIS, Lehrbuch der anorgan. Chemie 1889. 5. Aufl. 4. Abteil,; MEN… LEJEFF, Grundlagen der Chemie, 1891, S. 1022—24) dürfen die Ferro- und Fe… cyansalze nicht mehr als Salze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffs. aufgefafst, … dern wieder nach BERZELIUS als wahre Doppelsalze betrachtet werden:

$$Fe(CN)_2 . 4RCN \text{ an Stelle von } Fe(CN)_6R_4 \text{ und}$$
$$Fe(CN)_3 . 3RCN \text{ an Stelle von } Fe(CN)_6R_3.$$

4. Aus Ferricyansalzen wird über 60° oder durch Einw. des Sonnenlichtes … dem durch Dissociation entstandenen löslichen (bezw. kolloidalen) Eisenhydrat … $Fe_2(OH)_6$ gebildet, welches von dem Cyanalkali nicht mehr in Ferrocyansalz üb… geführt wird. — 5. Erst nach Abscheidung des unl. $Fe_2(OH)_6$ kann das freigeword… Cyanalkali weitere Veränderung durch Hydrolyse erfahren. Beide Vorgänge beding… zuweilen erheblichen Verlust an Ferricyansalz. — 6. Alk. Ferrocyansalzlsgg. wer… durch Wärme wenig, durch Licht dagegen nur dann zerlegt, wenn zu ihnen O-halti… Luft Zutritt hat. — 7. Die Anwendung alk. gemachter Lsgg. der Ferricyansalze a… ein, infolge fortdauernd möglicher Regenerierung, permanent zu benützendes Oxydatio… mittel und O-Überträger hat nur bei Temperaturen unter 60° und in v… Licht geschützten Gefäfsen stattzufinden. Unter diesen Bedingungen ist z. B. d… alk. Lsg. des Ferricyankaliums unzersetzt haltbar. — 8. Die Regenerierung gebrauch… Oxydationsbäder erfolgt zweckmäfsig mittels aufgeschlossenen Calciumplumbats … Einleiten von CO_2 oder CO_2-haltigen Gasen bei ca. 60° (vgl. **94**. I. 139):

Ia. $Ca_2PbO_4 + 2Fe(CN)_6K_4 + 3CO_2 = (2CaCO_3 + PbO) + 2Fe(CN)_6K_3 + K_2CO_3$;

oder bei Anwendung von aufgeschlossenem Ca_2PbO_4:

b. $(2CaCO_3 + PbO_2) + 2Fe(CN)_6K_4 + CO_2 = (2CaCO_3 + PbO) + 2Fe(CN)_6K_3 + K_2CO_3$.
II. $2[2Fe(CN)_6K_3 + K_2CO_3] + Ca_2PbO_4 = (2CaCO_3 + PbO_2) + 4KOH + 4Fe(CN)_6K_4$.

Nach letzterer Gleichung kann zu Kaustifizierung der Ferricyanlauge lockeres Ca_2PbO_4 (bei mäfsiger Temperatur, bis 800°, gebrannt) direkt verwendet werden. — (Arch. der Pharm. **234.** 330—48. 24/6. [29/3.] Münster. Pharm. Abteil. d. chem. Inst.)
v. SODEN.

Ed. Schaer, *Über die Einwirkung des Morphins, sowie des Acetanilids auf Mischungen von Ferrisalz und Kaliumferricyanid.* — Morphin reduziert $FeCl_3$ in neutraler Lsg. stärker als Kaliumferricyanid; in s. Lsg. ist das Verhältnis umgekehrt. Bei Einw. von Morphin auf neutrale oder angesäuerte Mischungen der Lsgg. von $FeCl_3$ und Ferricyankalium (gleiche Teile) scheiden sich blaue Ndd. ab, welche hauptsächlich aus „Berlinerblau" und wenig „Turnbulls Blau" bestehen. Es wird also hier wenig $FeCl_3$ und viel Kaliumferricyanid reduziert. — Acetanilid reduziert Eisenchlorid und Kaliumferricyanid (**94.** II. 347) weniger intensiv wie Morphin. In Gemischen beider Salze wirkt Acetanilid jedoch bald energisch reduzierend unter Bildung blauer Ndd., welche bei Anwendung neutraler Lsgg. hauptsächlich aus Turnbullsblau, bei Anwendung von stark sauren oder erwärmten (90°) Lsgg. vorwiegend aus Berlinerblau bestehen. Morphin sowohl wie Acetanilid geben mit Mischungen von Ferriacetat und Kaliumferricyanid keine blauen Rkk. (Arch. der Pharm. **234.** 348—67. 24/6. [11/4.] Strafsburg. Pharm. Univ.-Inst.)
v. SODEN.

H. Pommerehne, *Über die Einwirkung von Methyljodid auf Xanthinsalze (Pseudotheobromin).* I. Mitteilung. Von den drei Dimethylxanthinen sind bekannt das Theobromin und Theophyllin. STRECKER hat durch Methylirung von Xanthinsilber ein Dimethylxanthin dargestellt, welches kein Theobromin war. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob das Prod. von STRECKER Theophyllin oder das dritte noch unbekannte Isomere war. Bei Wiederholung der Versuche STRECKER's wurde ein Xanthinsilber erhalten, welches keine einheitliche Zus. zu haben schien. Bei der Behandlung desselben mit CH_3J wurde neben einem dem Xanthin ähnlichen Körper und neben geringen Mengen Theophyllin (?) hauptsächlich ein isomeres Theobromin gewonnen, welches Vf. *Pseudotheobromin*, $C_7H_8N_4O_2$, nennt und dessen Unters. noch nicht abgeschlossen ist. Dasselbe schm. noch nicht bei 280°, löst sich in W. leichter wie Theobromin; sein HBr-Salz spaltet bei 100° nur $1H_2O$ jedoch keine HBr (wie Theobromin) ab, das HCl-Salz krystallisiert ohne W. und verliert, bei 100° getrocknet, nichts an Gewicht, während Theobromin bei 100° ein H_2O und alle HCl abgiebt. — Pt-Salz, sehr feine, gelbbraune Nadeln (mit $4H_2O$), Au-Salz feine, hellgelbe Nädelchen. — Bei Einw. von CH_3J auf die Bleiverb. des Xanthins nach E. FISCHER's Methode wurde Theobromin erhalten, bein Einw. von CH_3J auf die Lsg. des Xanthins in alkoh. KOH hatte sich das eine Mal nur Theobromin, das zweite Mal augenscheinlich Theobromin und der isomere Körper gebildet. (Arch. d. Pharm. **234.** 367 bis 80. 24/6. [1/3.] Marburg. Pharm. chem. Inst. von E. SCHMIDT).
v. Soden.

M. Toppelius und **H. Pommerehne,** *Über Kreatinine verschiedenen Ursprunges.* Nach JOHNSON zeigen die Kreatinine verschiedener Herstellung Unterschiede im Reduktions- und Löslichkeitsvermögen, Krystallform etc. Das Pt-Salz des Fleischkreatinins soll wasserfrei sein, während andere mit 2 Mol. H_2O krystallisieren. Ebenso soll das HCl-Salz des Harnkreatinins wasserfrei krystallisieren, die HCl-Salze derjenigen Kreatinine dagegen, welche aus Harnkreatin und Fleischkreatin dargestellt sind, sollen wasserhaltig sein. Vff. haben die verschiedenen Kreatinine auf diese Unterschiede geprüft. Untersucht wurden Harnkreatinin (Darst. nach JOHNSON), Fleischkreatinin (dargestellt nach MULDER und MOUTHANN), synthetisches Kratinin (dargestellt nach STRECKER aus Sarkosin und Cyanamid) und Kreatinin, welches

durch Überführung von Harnkreatinin in Kreatin und Rückverwandlung der letzt[...] Verb. in Kreatinin (JOHNSON) gewonnen war. Alle diese Kreatinine zeigten d[...] selben Eigenschaften und sind demnach identisch und nicht isomer.

Die HCl-Salze der Kreatinine krystallisieren je nach den Bedingungen wasse[...] (aus konz. HCl) oder wasserhaltig (aus k. W. durch freiwilliges Verdunsten der L[...] Ebenso zeigen alle Kreatinine verschiedene Krystallformen und gleiches Redukti[...] vermögen gegen FEHLING'sche Lsg. Die Basen lösen sich gleich gut in 10—11 T[...] W. und ca. 625 Teilen absoluten A. Ihre Au-Salze schm. annähernd bei 162°, [...] Pt-Salze, welche mit $2H_2O$ krystallisieren und leicht übersättigte Lsgg. bilden, [...] ungefähr 210°. Einen scharfen F. 212—213° zeigen nur die pikrinsauren Kreati[...] (Arch. der Pharm. **234**. 380—97. 24/6. Marburg. Pharm. chem. Univ.-Inst. von [...] SCHMIDT). v. SODEN.

Raphael Meldola, *Mononitroguajakol.* Bei der direkten Nitrierung von Gu[...] jakol ist es sehr schwer, die Bildung von Dinitroguajakol oder die Zerstörung [...] Substanz zu vermeiden. Zum Mononitroguajakol gelangt man am besten auf [...] direktem Wege durch Nitrierung des Acetyl- oder Benzoylderivates von Guaj[...] Acetylguajakol wurde nach TIEMANN und KOPPE (1881) dargestellt und in Eg.-L[...] mit einem beträchtlichen Überschufs von rauchender Salpeters., die zuerst mit [...] verd. wurde, allmählich unter Vermeidung der Erhitzung versetzt. Man muſs [...] Überschufs der Salpeters. anwenden, damit die Rk. schnell, in $1^1/_2$—2 Stdn., be[...] ist, und sich keine Dinitroverb. bilden kann. Die Rk. ist beendet, wenn beim V[...] reiben einiger Tropfen des Gemisches mit W. auf einem Uhrglas sich nach kur[...] Zeit ein Nd. bildet. Man gieſst dann das Gemisch unter Umrühren in dünnem St[...] in k. W., läſst einige Stunden stehen und reinigt den Nd. durch Krystallisation [...] h. W. Der Nd. besteht aus *p-Nitroguajakolacetat*, $C_6H_3.NO_2.OCH_3.OC_2H_3O$ (4:[...] bildet weiſse, kleine Nadeln, F. 101—102°, und wird leicht durch Kochen mit [...] Kalilauge verseift. Das *p-Nitroguajakol*, $C_6H_3.NO_2.OCH_3.OH$, hat F. 104° u. bi[...] hellgelbe Nadeln.

Benzoylguajakol wird leicht durch die Einw. von Benzoylchlorid auf Guajakol[...] alk. Lsg. gewonnen und krystallisiert aus verd. A. in kleinen Rhomboëdern [...] F. 58—59°. Es liefert bei Nitrierung auf ähnlichem Wege zwei Mononitroderi[...] von denen das in gröſster Menge gebildete in prismatischen Nadeln von 102—[...] zuerst aus der alkoh. Lsg. krystallisiert. Aus der Mutterlauge scheidet sich eine [...] mere Verb. in rhombischen Tafeln von 88—89° ab. Das Nitroguajakol, F. 101—1[...] welches aus dem Acetylderivat F. 104° erhalten wurde, giebt bei Behandlung [...] Benzoylchlorid das oben beschriebene Benzoylnitroguajakol, F. 102—103°. Wenn, [...] anzunehmen, aber vom Vf. nicht bewiesen ist, in dem Acetylnitroguajakol die Ni[...] gruppe zur Acetoxylgruppe in p-Stellung steht, hat das bei 102—103° schmelz[...] Benzoylnitroguajakol eine analoge Struktur. Es ist alsdann wahrscheinlich, daſs [...] dem bei 88—89° schm. Benzoylnitroguajakol die Nitrogruppe zur Benzoylgruppe [...] o-Stellung steht. (London Chem. Soc. [4/6.*]; Chem. News **73**. 302—3. 26/6.) BODL.

William J. Comstock, *Über die Anwendung von Antimontrichlorid in der Synth[...] aromatischer Ketone.* Gewisse Synthesen, die bisher mit Hilfe von Aluminiumchl[...] ausgeführt worden sind, lassen sich auch mit Antimonchlorid bewirken. Vielle[...] ist der Umstand, daſs Aluminiumchlorid und Antimontrichlorid Molekularverbb. [...] Bzl. u. Naphtalin bilden, für diese Synthese von Bedeutung. Antimontrichlorid [...] vor Aluminiumchlorid den Vorzug gröſserer Billigkeit; es wird nicht so leicht [...] Aluminiumchlorid durch Feuchtigkeit zers. u. läſst sich leicht aus den Rückstä[...] wieder gewinnen. Bisher wurden mit Hilfe von Antimontrichlorid die Synthesen [...] Benzophenon aus Benzoylchlorid und Bzl. (70% der theoretischen Ausbeute), von [...] und p-Tolylketon aus Benzoylchlorid und Toluol (72% der theoretischen Ausbe[...]

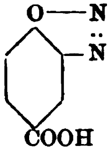
64 % des Gemisches bestanden aus dem p-Keton) und von p-Xylylphenylketon aus Benzoylchlorid u. p-Xylol (80 % der theoretischen Ausbeute) bewerkstelligt. Für die Darst. von Ketonen aus Phenoläthern läfst sich die Methode gleichfalls anwenden, giebt aber wegen der starken verseifenden Einw. des Antimontrichlorids auf die Phenoläther keine guten Ausbeuten. Andere Verbb. als Ketone darzustellen, wurde nur in einzelnen Fällen versucht. Triphenylmethan läfst sich aus Chlf. mit Hilfe von Antimontrichlorid nicht darstellen. Bei der Rk. von Benzalchlorid auf Bzl. findet eine Rk. in Ggw. von Antimontrichlorid statt, doch tritt hierbei starke Verharzung ein. Synthesen mit Benzylchlorid in Ggw. von Antimontrichlorid sind gleichfalls nicht empfehlenswert. Eine direkte Synthese eines Ä. aus Chlorcarbonsäureäther u. p-Xylol durchzuführen, gelang nicht, da neben dem Chlorwasserstoff Kohlendioxyd entwich. — Das durch Erhitzen der Säurechloride mit KW-stoffen u. viel Antimontrichlorid am Rückflufskühler erhaltene Reaktionsprod. wurde durch Behandlung mit konz. HCl im Scheidetrichter vom Antimontrichlorid getrennt und in Ä. gelöst, der Rückstand der äth. Lsg. wurde über Kaliumcarbonat getrocknet u. destilliert. (Amer. Chem. J. **18**. 547—52. Juli. New-Haven.) BODLÄNDER.

E. Diepolder, *Über 3-Nitro-p-oxybenzoësäure und 3-Amino-p-oxybenzoësäure.* Zur Darst. von 3-Nitro-p-oxybenzoës. ist das Verf. von BARTH dem von DENIGER vorzuziehen, da bei letzterem stets auch 1.2.4.Dinitrophenol entsteht, bei ersterem jedoch nur, wenn die p-Oxybenzoës. mit dem Gemisch aus 1 Vol. HNO_3 u. 6 Vol. W. zu lange und zu stark erhitzt wird. Gelegentlich Darst. der S. erhielt Vf. *2-Dinitrophenolammoniak*, bronzefarbige, lange, wasserhaltige Nadeln, sublimiert bei 110° teilweise, F. 220°, wl. in k. W.; ferner ein saures Ba-Salz, $(OH.NO_2.C_6H_3.CO_2)_2Ba+4H_2O$, gelbe, glänzende Blätter oder flache Keile, werden erhitzt orangerot, zeigen bei 160° Nitrophenolgeruch.

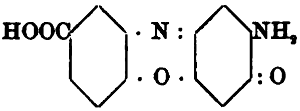
3-Amino-p-oxybenzoës. (von BARTH schon erhalten) giebt ein in W. swl. Acetat, schöne, flache Rhomboeder, das bei trockener Destillation ziemlich glatt *o-Aminophenol* liefert. Die S. wird durch N_2O_3 zu einem *Diazooxyd* (I.) verwandelt, gelbe Nädelchen, verpufft bei 116—121°, wl. in A., Eg.; swl. in Ä., Bzl., Lg., ll. in NaOH-Lsg. mit grüner, in Na_2CO_3-Lsg. mit rotgelber Farbe; die Diazogruppe liefs sich nicht gegen Hydroxyl austauschen. Durch Oxydation mit CrO_3 und anderen Oxydationsmitteln wurde unter den verschiedensten Bedingungen nur in sehr schlechter Ausbeute ein Oxydationsprod. der Aminos. erhalten.

Die *Aminophenoxazoncarbons.* (II.) aus h. Benzoësäureäthylester in braunroten Nadeln krystallisiert, swl. in den gebräuchlichen Mitteln; Ammoniaksalz, hellrote Flocken, aus h. W. umkrystallisierbar, schmilzt bei 300° noch nicht; Ca-Salz, $(C_{13}H_7N_2O_4)_2Ca$, kleine, dunkelrote Nadeln, unl. in W., erhalten durch Fällen der h. wss. Lsg. des vorigen Salzes mit $CaCl_2$; Ba-Salz, hellrote, mkr. Nadeln.

I.



II.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1756—60. 13/7. [26/6.] Regensburg.) SCHMITZ-D.

J. L. C. Schroeder van der Kolk, *Doppelverbindungen von Anilin mit Metallsalzen. I.* Vf. hat auf Veranlassung WICHMANN's das Hydrochlorid, Sulfat u. Nitrat des Anilins, sowie die Doppelverbb. von Anilin mit Fe-, Ni- und Co-Salzen behufs Verwertung für die mikrochemische Analyse eingehend untersucht. Es ergab sich,

dafs das Verf. für die Auffindung von Eisen völlig nutzlos ist, dafs aber die Rkk. auf Co und Ni ganz brauchbar sind. Enthält die zu untersuchende Lsg. keine Chloride, so sind diese in Form eines kleinen Körnchens NaCl hinzuzufügen. Bringt man eine wss. $CoCl_2$-Lsg. mit Anilin in Berührung, so wird letzteres deutlich blau gefärbt. Bald entstehen tief blaue, pleochroitische, rhombische Krystalle, die sehr charakteristisch sind. Schwieriger entsteht die Doppelverb. von $NiCl_2$ mit Anilin, und zwar in drei Formen: 1. Runde, radialfaserige Scheibchen. — 2. Rhomben, deren spitze Winkel öfters geradlinig abgestumpft sind. — 3. Stark in die Länge gezogene Stäbchen, an einem Ende scharf abgeschnitten; wahrscheinlich monoklin. Überaus charakteristisch. (Z. Anal. Chem. **35**. 297—305. [8/1.] Deventer.) HEFELMANN.

Maurice Prud'homme, *Eigenschaften der Fuchsine. Ihre Oxydation mit Bleisuperoxyd.* Vf. hat früher gezeigt, dafs das Patentblau kein Ester sein kann, da dasselbe kein mit dem Methankohlenstoffatom verbundenes Säureradikal enthält. Vf. antwortet auf die von ROSENSTIEHL (**95**. II. 806) erhobenen Einwände. Die vom Vf. beschriebenen Rkk., speziell die Umwandlung des durch NaOH entfärbten Patentblaues in Tetraäthylbenzidin sind nicht als für die Fuchsine charakteristisch bezeichnet worden, sondern es ist nur festgestellt worden, dafs das entfärbte Patentblau bei der Oxydation mit PbO_2 und Eg. in Tetraäthylbenzidin verwandelt wird, das Patentblau selbst dagegen nicht. Das Hydrolblau und das Patentblau sind von dem Vf. als Farbstoffe nicht verglichen, sondern nur die Analogie des Umwandlungsprozesses des Tetramethyldiamidobenzhydrols u. des entfärbten Patentblaues bei der Oxydation mit PbO_2 und Eg. dargelegt worden. — *Fällung der Fuchsinbasen mit Alkalien.* Lsgg. von Fuchsin, von hexamethyliertem Violett und von Malachitgrün werden bei Zusatz von überschüssigem NH_3 entfärbt, und die gefällten Basen sind farblos. Die Base des metahydroxylierten Malachitgrüns wird unter gleichen Bedingungen dunkelgrün gefärbt. NaOH hat das gleiche Resultat. Der Körper $HOC{<}^{C_6H_4ONa(3)}_{[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2}$ ist also von Natur gefärbt.

Oxydation der Fuchsine mit Bleisuperoxyd und Eisessig. Vf. beschreibt eingehend die Oxydation von Malachitgrün, Helvetiagrün, metahydroxyliertem Malachitgrün, Patentblau, von Patentblau, welches durch NaOH entfärbt ist, von Krystallviolett und Fuchsinen und folgert aus diesen Verss., dafs von allen diesen Verbb. das Patentblau und das entsprechende, durch NaOH entfärbte Produkt sich in besonderer Weise verhalten. Das Patentblau giebt, wie grofs auch die Menge PbO_2 und Eg. sei, niemals ein alkyliertes Benzidin, das entfärbte Prod. dagegen sofort u. mit einem Mol. PbO_2, ohne Zwischenfarbstoffe zu bilden. Die Fl. färbt sich wie beim Dimethylanilin und beim Tetramethyldiamidobenzhydrol direkt gelb. Dieses Verhalten unterscheidet das Patentblau und das entfärbte Derivat von den anderen untersuchten Fuchsinen. Die Oxydation der letzteren bewirkt die Bildung neuer Farbstoffe, sie mufs sich auf die H-Atome einer der dem Methankohlenstoffatom benachbarten Benzolgruppen erstrecken. Diese erste Phase verlangt bereits im allgemeinen 4 Mol. PbO_2. Man kommt schliefslich zu alkylierten Benzidinen oder nicht nur unter Anwendung der doppelten Menge PbO_2 (8 Mol.) und wahrscheinlich unter Zerstörung desjenigen Benzolringes, auf den sich die erste Wirkung der Oxydation erstreckte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 780—83. 20/6. College de France. Lab. v. SCHÜTZENBERGER.) HESSE.

H. L. Wheeler und **B. W. Mac Farland**, *Über einige Quecksilbersalze der Anilide.* PICCININI (**95**. I. 335) hat Merkuriacetanilid nach der Methode von OPPENHEIM und PFAFF dargestellt und nachgewiesen, dafs es eine Merkurammoniumverb. ist. Es ist aber noch nicht entschieden, ob das Quecksilber an Stickstoff oder an Sauerstoff gebunden ist, ob der Verb. also die Formel $CH_3.CO.C_6H_5N.Hg.C_6H_5N$.

$CO.CH_3$ oder die Formel $C_6H_5.N:C(CH_3).O.Hg.O.C(CH_3):NC_6H_5$ besitzt. Die Vff. stellten *Merkuriformanilid*, $(C_6H_5NCHO)_2Hg$, durch Behandlung von Formanilid u. Merkuribromid in alkoh. Lsg. mit Natriumäthylat und Verdünnung mit W. dar. Es bildet farblose Nadeln vom F. 194°. Bei Behandlung mit Merkurichlorid in Bzl. entstehen neben einander *Chlormerkuriformanilid*, $C_6H_5N{<}^{CHO}_{HgCl}$, F. 191°, u. *Formylbenzanilid*, $C_6H_5N{<}^{CHO}_{COC_6H_5}$, F. 112°:

$$\begin{matrix}C_6H_5N{<}^{CHO}\\ >Hg\\ C_6H_5N{<}_{CHO}\end{matrix} + C_6H_5CO.Cl = C_6H_5N{<}^{CHO}_{HgCl} + C_6H_5N{<}^{C_6H_5CO}_{CHO}.$$

Daſs den Verbb. die angegebene Struktur zukommt, daſs insbesondere das Quecksilber an Stickstoff und nicht an Sauerstoff gebunden ist, geht daraus hervor, daſs das Formylbenzanilid bei Behandlung mit SS. oder Alkalien unter Abspaltung von Ameisens. in Benzanilid übergeht. Wäre das Quecksilber im Merkuriformanilid an Sauerstoff gebunden, so müſste bei der Einw. von Benzoylchlorid ein Körper der Formel $C_6H_5N{=}C{<}^{H}_{O.CO.C_6H_5}$ entstehen, aus dem der Formylrest nicht ohne gleichzeitige Eliminierung des Benzoylrestes entfernt werden könnte.

Aus Merkuriformanilid wurde durch die Einw. von Brom in CS_2 *Brommerkuriformanilid*, $C_6H_5N{<}^{CHO}_{HgBr}$ dargestellt. Das nach der Analogie mit der Einw. des Benzoylchlorids gleichzeitig zu erwartende Formylbromaminobenzol, $C_6H_5N{<}^{Br}_{CHO}$, ist sehr unbeständig und konnte deshalb nicht isoliert werden; dagegen wurde das aus ihm wahrscheinlich durch eine Umlagerung entstehende p-Bromformanilid, F. 119°, beim Kochen des Rückstandes der Mutterlauge vom Brommerkuriformanilid mit W. isoliert. Jod reagiert mit Merkuriformanilid in CS_2 unter Bildung von *Jodmerkuriformanilid*, $C_6H_5N{<}^{CHO}_{HgJ}$, und einem Körper, der durch Kochen mit W. in p-Jodformanilid, F. 108°, überging. Bei Behandlung von Merkuriacetat in alkoh. Lsg. mit Formanilid entsteht unter Entbindung von Essigsäure *Merkuriformanilidacetat*, $C_6H_5N{<}^{CHO}_{Hg.O.COCH_3}$. Bei der Einw. von Natriumalkoholat auf Form-p-toluid und Merkuribromid in alkoh. Lsg. entsteht *Merkuriform-p-toluid*, $(CH_3.C_6H_4NCHO)_2Hg$. Durch Behandlung desselben in Bzl. mit Benzoylchlorid entstehen *Chlormerkuriform-toluid*, $CH_3.C_6H_4.N{<}^{CHO}_{HgCl}$ und *Formylbenz-p-toluid*, $CH_3.C_6H_4N{<}^{CHO}_{CO.C_6H_5}$, F. 101°, aus dem durch Erwärmung mit verd. Natronlauge Ameisens. abgespalten und Benz-p-toluid entbunden wird. Merkuriacetanilid u. Benzoylchlorid reagieren in Bzl. unter Bildung von *Acetbenzanilid*, $C_6H_5N{<}^{COC_6H_5}_{COCH_3}$, F. 68°, aus welchem beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Essigs. u. Benzanilid entstehen. Die *Quecksilberverbindung des symmetrischen Tribromacetanilids*, $(C_6H_2Br_3NCOCH_3)_2Hg$, wurde in analoger Weise wie Merkuriacetanilid dargestellt. Die *Quecksilberverbindung des Formyl-α-naphtylamins*, $(C_{10}H_7NCHO)_2Hg$, wurde ebenso wie Merkuriform-p-toluid dargestellt; sie bildet farblose Nadeln. Wegen der geringen Löslichkeit des Acet-p-toluids und des Benzanilids in W. oder verd. A. konnten reine Quecksilbersalze dieser Stoffe nicht dargestellt werden. (Amer. Chem. J. **18**. 540—47. Juli. New-Haven.) Bodländer.

T. Klobb, *Über einige neue Cyansäuren.* Beim Verseifen der früher (**95**. II. 917) dargestellten Ester mit der theoretischen Menge alkoh. KOH in der Kälte, sofortigem Verdünnen mit Wasser u. Ausfällen mit 20%ig. H_2SO_4 werden die ent-

sprechenden SS. erhalten. — *Äthylphenacylcyanessigsäure* (I.), prismatische N… (aus Eg.), F. 193°, unl. in k. W., Bzl., Chlf., wl. in sd. W. und Ä., l. in A. — … Salz, weifses Krystallpulver, wl. in k. W., mit sd. W. zers. — *Methylphenacyl…essigsäure*, Nadeln (aus Eg.), F. 172°, sll. in sd. W., wl. in Bzl. und Chlf., ll. in A., Eg. — *Propylphenacylcyanessigsäure*, weifse Nadeln, F. 188—189°, unl. in … ll. in A. und Ä. — *Benzylphenacylcyanessigsäure* (II.), lange Nadeln (aus … F. 177°, unl. in W., Bzl., Lg., ll. in A., Ä., Aceton. — Ba-Salz, weifse Nadeln, …

I.	II.
$C_6H_5CO.CH_2.C(C_2H_5)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{CO_2H}$	$C_6H_5.CO.CH_2.C(C_7H_7)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CO_2H}$

W. — Beim Kochen der Ester mit alkoh. KOH entstehen unter Ammoniakentwicklung stickstofffreie SS. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 773—78. 20/6.) H…

Issar Tager, *Über die Beziehungen des Chloracetyls und Chlorbenzyls … Styrol bei Gegenwart von Chlorzink.* Bei Einw. von Acetylchlorid auf Styrol … Ggw. von Chlorzink entstehen zwei Ketone: *β-Chlorbenzoylaceton* u. *Monobenzyl…aceton.* Das Hydrazon des β-Chlorbenzoylacetons ist krystallinisch, aber sehr … ständig und zersetzt sich leicht in Substanzen, welche die Pyrazolonreaktion g… Unter Einw. von HCl zerfällt es in Aceton, Benzaldehyd und Phenylhydrazin. … Monobenzylidenaceton giebt ein Hydrazon, welches sich wahrscheinlich im Mo… seiner Bildung zu einem Pyrazolon umsetzt. Das β-Chlorbenzoylaceton giebt … Hydroxylamin ein krystallinisches Oxim, das Monobenzylidenaceton ein flü… welches sich mit Brom zu krystallinischen Körpern verbindet. Bei Behandlung d… Mischung der beiden erhaltenen Ketone mit feuchtem Silberoxyd wird ein K… alkohol erhalten. Die Einw. von Chlorbenzoyl auf Styrol verläuft ziemlich … (Dissertation. Dorpat 1896; Chem.-Ztg. **20**. Rep. 178.) MEY…

Iwan Robert Schindelmeiser, *Über einige Derivate des Diamylens und Isodibutylens.* Von beiden Kohlenwasserstoffen wurden Halogenverbb. darge… Aus dem Jodür des Diamylens und des Isodibutylens wurden Alkohole darge… welche einen eigentümlichen, faulig-schimmeligen Geruch haben. Bei der Zers. … *Diamylenchlorürs* mit alkoh. Kalilauge wird nur Diamylen zurückgebildet, wäh… bei derselben Behandlung des *Isodibutylenchlorürs* aufser dem Isobutylen ein K… halten wird, der durch seinen Geruch an Isodibutol erinnert. Wahrscheinlich … hier die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt. (Dissert. Dorpat 1896; Chem.-Ztg. … Rep. 178.) MEY…

V. Fritz, *Darstellung des Diphenacyls.* Vf. hat sein früheres Verf. verb… (**96**. I. 110). 1 Teil Bromdiphenacyl gel. in 50 Teilen 96%ig. A. wird mit 2-3 T… Mg-Pulver drei Stunden gekocht, die Fl. filtriert und zur Krystallisation auf ⅓ … gedampft. Ausbeute 70% der Theorie gegenüber 20% bei der früheren Bed… mit Zn-Staub. Das Prod. enthält noch etwa 0,8% Br, das durch energische R… tion nur unter bedeutenden Verlusten entfernbar ist. Durch Umkrystallisieren … wenig A. erhält man 50% der Theorie der Br-freien Verb. (Ber. Dtsch. chem. … **29**. 1750—51. 13/7. [26/6.] I. Univ. Lab., Berlin.) SCHMITZ-DUMO…

Francis R. Japp und **G. Druce Lander**, *Kondensation von Benzil mit A…essigester.* (J. Chem. Soc. London **69**. 736—48. Juni. Univ. of Aberdeen. — C. … II. 532.) BODLÄNDE…

G. Oddo und **G. Leonardi**, *Über das Mononitril der Camphersäure und … Atomverschiebungen des Isonitrosocamphers* (vergl. **93**. I. 1022). Durch Phosp… pentachlorid und -trichlorid, durch Essigsäureanhydrid oder durch Acetylchlorid … Isonitrosocampher in das Mononitril der Camphersäure:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C.NOH\\ \vert \\ CO\end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14}<\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}$$

oder deren Anhydrid:

$$CN.C_8H_{14}.CO.O.CO.C_8H_{14}.CN$$

verwandelt. Die Konstitution der entstehenden Verb. wird erwiesen durch die Charakterisierung derselben als einbasische Säure (Salzbildung, Esterbildung) durch ihre Verseifung zu Camphersäure und ihre Überführung in Campherimid mit Hilfe von konz. wss. HCl. Durch Einw. von HCl in äther. Lsg. wird das Mononitril in ein intermediäres Prod. $C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup C:NH(HCl)\\ \quad >O\\ \diagdown CO\end{matrix}$ und dieses durch W. in die Campheraminsäure übergeführt. Natrium und Alkohol führen das Nitril in die entsprechende Aminosäure, $NH_2.CH_2.C_8H_{14}.COOH$, über. Durch entwässernde Mittel wird die Nitrilsäure in ihr Anhydrid verwandelt, welches durch Wasseraufnahme wieder in das Ausgangsprod. übergehen kann. ANGELI hat Isonitrosocampher durch H_2SO_4 in Campherimid übergeführt. CLAISEN u. MANASSE haben Isonitrosocampher durch sd. konz. HCl in Campheramins., Camphers. und Campherimid verwandelt. Vff. zeigen, daſs H_2SO_4 u. HCl auf Isonitrosocampher in derselben Art einwirken; denn wenn man H_2SO_4, verdünnt mit der Hälfte ihres Gewichtes an W., bei 61° auf Isonitrosocampher einwirken läſst, erhält man quantitativ Campheraminsäure, welche durch konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade in Campherimid verwandelt wird.

β-Mononitril der Camphersäure, (β)$CN.C_8H_{14}.COOH$(α), F. 151—152°, ll. in A., Ä., Chlf., l. in Bzl., wl. in Lg., krystallisiert aus sd. W., l. sich in Alkali u. Alkalicarbonat ohne Färbung und liefert mit Natriumnitrit keine Rk. Diese Verb. entsteht aus Isonitrosocampher und PCl_5 oder PCl_3. Diese Rkk. verlaufen im Sinne folgender Formelbilder:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CNOH\\ \vert \\ CO\end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14}<\begin{matrix}CNCl\\ \vert \\ CO\end{matrix} \longrightarrow$$

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CN\\COCl\end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14}<\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}.$$

Es gelingt hierbei bei Verwendung gröſserer Quantitäten und guter Kühlung, ölige Zwischenprodd. zu fassen, welche beim Behandeln mit W. das Ausgangsmaterial zurückliefern. Diese sind wohl das Säurechlorid $CN.C_8H_{14}.COCl$, welches in der ersten Phase der Rk. entsteht u. sich dann in ein Gemisch der Verbb. $(HCl)CN.C_8H_{14}.COCl$ u. $(HCl)_2CN.C_8H_{14}.COCl$ verwandelt. Läſst man Essigsäureanhydrid auf die Natriumverb. des Isonitrosocamphers einwirken, so erhält man gleichfalls das Mononitril der Camphers. oder dessen Anhydrid, je nachdem man W. auf das Reaktionsprod. einwirken läſst oder nicht. Die Rkk. verlaufen analog den mit Phosphorchloriden angestellten. Bei der Verwendung von Acetylchlorid entsteht gleichfalls die Nitrils. u. deren Anhydrid. Die Nitrils. bildet ein weiſses, voluminöser Silbersalz, einen Methyläther, F. 41—42°, und einen Äthyläther, F. 22—24°. Durch Einw. von trockener Salzs. wird das Nitril in ein Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}O_2NHCl$, F. 156—158°, verwandelt. Sowohl dieses Chlorhydrat als auch dessen Chloroplatinat und dessen Chloroaurat, F. 130—140°, werden durch W. mehr oder minder rasch unter Bildung von Campheraminsäure, durch Alkali unter Rückbildung des Nitrils zersetzt. Aus diesen Rkk. schlieſsen Vf. auf die oben gegebene Konstitution des Chlorhydrats. — *β-Aminocampholsäure,* $NH_2.CH_2.C_8H_{14}.COOH$, wird aus der Nitrilsäure durch Reduktion mit Natrium und A. gewonnen u. in Form ihres Chlorhydrats abgeschieden. Vff. analysieren das Chloroplatinat. Das Chlorhydrat schm. bei 268—270° und verliert hierbei HCl und W.; so entsteht eine neue Verb., F. 228—230°, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>NH$, über

welche weitere Studien folgen sollen. — *Das Anhydrid des Mononitrils der Ca...säure* entsteht aufser bei den oben gegebenen Rkk. durch Einw. von Essig...anhydrid auf die Nitrils.; das Anhydrid schm. bei 172—173°, krystallisiert ... ist swl. in Ä., Bzl. und Essigs., ll. in Chlf. Das Anhydrid geht durch Koch... alkoh. KOH in die Nitrilsäure über. (Gaz. chim. ital. **26**. I. 405—23. 28/6. [... Palermo und Rom. Institute f. allgem. Chemie.) FRO...

Em. Bourquelot, *Über Digitalisglucoside und deren Spaltungsprodukte.* Terminologie der Digitalisglucoside ist in Frankreich eine andere als in Deutsch... indem die französischen Bezeichnungen sich noch auf die alten klassischen Ar... SCHMIEDEBERG's stützen. Derselbe fand in den Blättern und Samen von Di... vier wirksame Prinzipien, zwei in W. l., das Digitonin und das Digitaleïn, und ... in W. unl., das Digitalin (in Chlf. swl.) und Digitoxin (in Chlf. ll.). Nur le... wurde krystallisiert erhalten. — Die neueren Forschungen von HOUDAS u. KI... ergaben jedoch, dafs die beiden in W. l. Prinzipien nur eine wirksame kryst. ...stanz enthalten. HOUDAS nannte dieselbe Digitaleïn, KILIANI Digitonin. Das ...talin SCHMIEDEBERG's (= Digitalinum verum) ist gewöhnlich amorph u. krystall... nur unter besonderen Bedingungen (KILIANI, **96**. I. 252). — Vf. bespricht ferner ... von KILIANI gewonnenen Spaltungsprodd. dieser drei Glucoside (vgl. **92**. I. 391 ... II. 48; **95**. II. 368; S. 133). — Alle französischen Digitaline sind Gemenge. ... Grund ihrer physikalischen und physiologischen Eigenschaften lassen sich von... über ihre Zus. folgende Hypothesen aufstellen: Digitalin von HOMOLLE und ...VENNE, amorph, l. in A., enthält hauptsächlich Digitalin SCHMIEDEBERG neben ... Digitoxin und Digitogenin. — Digitalin amorph des „Codex 1884“, welches ... in Chlf. l. Anteil des Digitalins HOM. und QUÉV. entspricht, ist reicher an Digi... und ärmer an Digitalin SCHM. wie das vorige Präparat. — Digitalin kryst... besteht aus Digitoxin. (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 25—29. 1/7.) v. SODEN...

F. Blum, *Protogene* sind eigenartige, durch Einw. von Formaldehyd auf Se... oder Ovoalbumin entstandene Eiweifsverbb., in denen wahrscheinlich zwei H-At... einer oder zweier NH_2-Gruppen durch Methylen (= CH_2) unter H_2O-Austritt e... worden sind. Diese Protogene koagulieren nicht in h. wss. Lsg. u. können viel... zu Ernährungszwecken verwendet werden. — *Ovoprotogen* (Farbwerke Höchst), g... Pulver, enthält ca. 7,1% W. und 12,7% N. Im Trockenschrank erhitzt, büfst ... Präparat seine Löslichkeit zum gröfsten Teil ein. (Pharm. Ztg. **41**. 468—69. ... Frankfurt a. M.) v. SODEN...

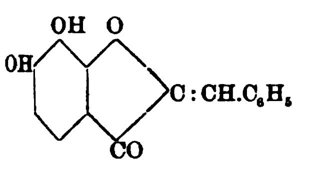
Ed. Gildemeister und **K. Stephan**, *Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Öle. Über Palmarosaöl.* Das Öl wird von einer indischen Grasart, Andropogon Schön...thus L., gewonnen u. heifst auch indisches Grasöl, Rusaöl, indisches oder türkisch... Geraniumöl. Das aus dem jungen Grase, „Motiya“ genannt, gewonnene Öl ... feiner wie das aus reifem Grase, „Sonfiya“ genannt, dargestellte. Beide Sorten wer... gewöhnlich gemischt in den Handel gebracht. Das Gras wächst teils an freien A... höhen in West-Kandesh, besonders Akrani; Sitz der Destillation sind Pimpal... Nandurbár, Sháháda u. Talodo. JACOBSEN fand, dafs das Öl hauptsächlich Ger... enthält, was von SEMMLER bestätigt wurde. Beliebte Verfälschungen des Öles ... Gurjunbalsam, Cedernöl, Terpentinöl, Kokosöl, ferner Mineral- oder Paraffinöle. ... zweite Sorte Palmarosaöl ist das *Gingergrasöl*, welches vermutlich die weniger ... riechenden Ölfraktionen enthält und fast immer verfälscht ist. Gutes Palmaro... hat D. 0,888—0,896, $[\alpha]_D$ = +1,40 bis —1,55° und löst sich klar in 3 Tln. 70%... A., welche Lsg. sich bei weiterem Zusatz von 70%ig. A. nicht trüben darf. Das ... enthält aufser *Geraniol* noch ca. 12—20% Ester desselben A. mit Essigsäure ... normaler *Capronsäure* (ca. gleiche Mengen), ferner 1% Dipenten und wahrschein... Spuren von Methylheptenon. Das Dipenten wurde durch Überführung in sein Te...

bromid, F. 125°, und Nitrosochlorid, F. 104°, charakterisiert. Aus dem Dipentennitrosochlorid wurde mit Benzylamin das Dipentennitrolbenzylamin, F. 109—110°, erhalten; hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dafs bei längerem Erwärmen der alkoh. Lsg. des Nitrosochlorids mit Benzylamin sich an Stelle der Benzylaminverbindung (analog der Einw. von KOH) inaktives Carvoxim, F. 93°, gebildet hatte. (Arch. der Pharm. **234**. 321—30. 24/6. [22/3.] Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.)

v. SODEN.

P. Friedländer und **H. Rüdt**, *Über Flavonderivate II* (vgl. **96**. I. 1105). Das *Anhydroglykopyrogallol* reagiert analog dem Indoxyl leicht mit Isatin, wenn beide Verbb. zu molekularen Mengen mit konz. HCl erhitzt werden, unter Bildung eines Körpers $C_{16}H_9NO_5$, rotbraune, kleine, flache Nadeln, von NH_3 mit blauvioletter, in der Hitze rotvioletter Farbe gel.; von NaOH-Lsg. grün gel.; aus dieser Lsg. wird durch NaOH das Na-Salz als grüne Flocken gefällt; färbt auf chromgebeizter Wolle braunviolett. Das Acetylderivat, $C_{16}H_8NO_5(COCH_3)_2$, krystallisiert aus A. oder Eg. in gelbroten Nadeln, F. 227°. Vff. nehmen bei dieser Rk., wie bei der zwischen Anhydroglykopyrogallol und Benzaldehyd (**96**. I. 1105) Bildung eines Pyronringes an. Für die Konstitution des nach letzterer Rk., sowie aus Benzaldehyd und Chloracetopyrogallol erhaltenen Körpers, als eines *Dioxyflavons*, geben Vff. noch folgende Gründe: Die Eigenschaften desselben stimmen hinreichend überein mit denen des Chrysins. Die etwas gelbere Färbung der freien Verb., die viel rotere Nuance ihrer Salze und ihre Fähigkeit, auf Beizen zu ziehen, sind durch Orthostellung der Hydroxyle bedingt. Wie die natürlichen gelben Farbstoffe bildet auch dies o-Dioxyflavon mit Mineralss. gut krystallisierende, durch W. in die Komponenten zerfallende Salze (Additionsprodd.). Analog verhalten sich die aus substituirten Benzaldehyden gebildeten Substitutionsprodd. des o-Dioxyflavons.

Wie Chloracetopyrogallol reagieren Bromresacetophenon und Brompeonol mit Aldehyden bei Ggw. von Alkali unter Bildung von swl. gelben Kondensationprodd. Da Brompeonol nicht wie Chloracetopyrogallol und Bromresacetophenon bei längerer Einw. von Alkali HBr abspaltet und in ein inneres indoxylartiges Anhydrid übergeht, so ist es unwahrscheinlich, dafs obige Kondensationsprodd. durch intermediäre Bildung eines inneren Anhydrides und Rk. dieser Verb. mit dem Aldehyd entstehen. Ohne Bildung eines solchen Anhydrides ist Entstehung von Körpern der ebenfalls für das o-Dioxyflavon möglichen Formel:



unverständlich. Somit betrachten Vff. auch letzterwähnte Kondensationsprodd. als Oxy-, bezw. Methoxyflavone. Dieselben sind weniger gefärbt als die o-Dioxyflavone, ziehen nicht auf Beizen; die aus Resacetophenon erhaltenen werden von Alkali gelb gel., die Methoxyderivate sind unl. in Alkali.

Bromierung des Resacetophenons in der Seitenkette erfolgte erst nach völliger Acetylierung der Hydroxyle. Die Monoacetylverb. bildet sich schon bei gelinder Einw. von Essigsäureanhydrid. *Diacetylresacetophenon* entsteht erst bei 165° im geschlossenen Rohr, schöne, farblose Nadeln, F. 38°, wird unterschiedlich von der Monacetylverb. durch $FeCl_3$ in verd. alkoh. Lsg. nicht violett. In Eg.-Lsg. mit 1 Mol. Br unter Erwärmen behandelt, liefert es ein schwer zu reinigendes Prod., hauptsächlich $C_6H_3(OCOCH_3)_2COCH_2Br$. Das Reaktionsprod., in h. Na_2CO_3-Lsg. gel., giebt mit SS. gefällt ein Br-freies Prod., $C_8N_6O_3$, weifse Nädelchen, F. 243° unter Zers., wl. in W., reagiert analog dem Anhydroglykopyrogallol mit Aldehyden unter Bildung schwachgelber, gut krystallisierter Verbb., die von Alkali gelb bis braungelb gel. werden und farblose Acetylprodd. geben. — *Acetylpeonol*, in Eg. oder CS_2 bromiert, giebt

ein Gemisch von im Kern und in der Seitenkette bromierten Verbb., trennbar durch durch ihre Löslichkeit. $C_6H_3(OCH_3)OCOCH_2COCH_2Br$ ist leichter l., F. 86—87°, giebt mit Aldehyden sehr schwach gelbliche, in Alkali unl. Verbb., *Methoxyflavonverbb.* Die mit Piperonal erhaltene, F. 175°, krystallisiert sehr schön. — Die weniger l., kernbromierte Verb. hat F. 161,5°. Fortgesetzte Einw. von Br führte zu Dibromverbb., von denen eine, Br in der Seitenkette haltend, mit Aldehyden bromierte Flavonderivate gab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1751—56. 13/7. [25/6.] Technol. Gewerbemuseum. Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

Duyk, *Über ätherische Öle, in chemischer u. industrieller Beziehung. Zimmtöle.* Während die deutsche, amerikanische u. schweizerische Pharmakopöe Öl von Cinnamomum cassia vorschreibt, ist in Belgien Öl der Rinde von Cinnamom. zeylanic. offizinell. Letzteres hat D. 1,024, enthält ca. 60% Zimmtaldehyd und ist optisch inaktiv. (? D. Ref.) Einige Tropfen des Öles, in 10 ccm A. gel., sollen mit $FeCl_3$-Lsg. eine blafsgrüne u. nicht blaugrüne Färbung (Eugenolverfälschung) geben. Das Öl enthält 6—8% Eugenol, Phellandren und geringe Quantitäten Safrol etc. Das Öl aus den Blättern und Wurzeln derselben Pflanze enthält vorzugsweise Eugenol und einen festen „Campher". Das Zeylonzimmtöl wird vielfach verfälscht. — Das weniger feine Cassiaöl enthält 70—78% Zimmtaldehyd, ferner den Essigester des Zimmtalkohols, etwas Eugenol, ein Terpen u. Methyl-o-cumaraldehyd; D. 1,055—1,065. Das Öl ist mit starkem A. mischbar, seine alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ braun; es wird häufig mit Paraffin oder Kolophonium verfälscht. Gutes Öl soll beim Destillieren höchstens 8—10% Rückstand geben. (Die beste Untersuchungsmethode des Cassiaöls ist die quantitative Bestimmung seines Zimmtaldehyds mit Hilfe von h. $NaHSO_3$-Lsg. von ca. 38° Bé. nach der bekannten Vorschrift von SCHIMMEL & Co. D. Ref.) (Journ. de Pharm. d'Anvers **1896**. April; J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 38—41. 1/7.) v. SODEN.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Linck, *Die Beziehungen zwischen den geometrischen Konstanten eines Krystalls und dem Molekulargewicht seiner Substanz.* Bereits früher (**96**. I. 731) hat Vf. darauf hingewiesen, dafs die geometrischen und physikalischen Konstanten eines Krystalls in direkter Beziehung zu dem Atom-, bezw. Molekulargewicht der in der krystallisierten Verb. enthaltenen Elemente stehen, u. dafs sich das am besten an den eutropischen Reihen des Vf.'s u. ORTLOFF's (**96**. I. 732) zeigt. In der vorliegenden Arbeit kommt es dem Vf. darauf an, die Beziehungen zwischen dem Molekular- und Atomgewicht zu den geometrischen Konstanten und D. aufzuklären. Der kleinste Krystall, den wir uns als Polyeder, bezw. auch als Ellipsoid vorstellen können, wird durch seine Axe, deren Winkel α, β u. γ uns bekannt ist, in acht Tetraeder zerlegt, von denen jedes mit Hilfe des sogen. Eckensinus als Volum hat:

$$^1/_6\, a\, b\, c \sqrt{\sin s \cdot \sin(s-\alpha) \cdot \sin(s-\beta) \cdot \sin(s-\beta)};$$

hierin bedeutet s die halbe Summe der Winkel α, β u. γ. Das Krystallvolum (KV) ist dann achtmal so grofs oder bei rechtwinkligem Koordinatensystem gleich $^4/_3$ a b c. Das entsprechende Ellipsoid hat als Inhalt $^4/_3\, \pi$ a b c. Bezeichnet nun A den Wert des Eckensinus, so ist KV 1. im regulären System $^4/_3\, \pi$ (da a = b = c = 1), 2. im tetragonalen u. hexagonalen System $^4/_3\, \pi$ c (wenn a = 1) oder $^4/_3\, \pi\, \alpha^2$ (wenn c = 1); 3. im rhombischen System $^4/_3\, \pi$ a c (wenn b = 1) oder $^4/_3\, \pi$ b c (wenn a = 1) oder $^4/_3\, \pi$ a b (wenn c = 1); 4. im monoklinen System $\pi \cdot {}^8/_3$ a c $\sqrt{A}$ (wenn b = 1) etc. Diese Werte sind denen der wirklichen Molekularvolume nur analog, multiplizieren wir sie also mit dem spezifischen Gewicht (d), so erhalten wir den wirklichen Molekular-, bezw. Atomgewichten analoge Prodd. ($d \cdot KV$). Ohne weiteres können wir also

mit den gewonnenen Werten nichts anfangen, die Sache ändert sich aber, wenn wir an ganze eutropische Reihen denken, da bei denen wie die Krystallvolume auch die Krystallgewichte Reihen bilden müssen. — Die berechneten Krystallvolume aller Glieder einer Reihe sind einander nicht äquivalent, da die Koordinatenaxen nicht auf dieselbe Längeneinheit bezogen sind. Wären die Prodd. $d \cdot KV$ von vornherein äquivalent, dann wären auch die Quotienten $Q = \frac{d \cdot KV}{M}$ (M = einfachstes Molekular-, bezw. Atomgewicht) für alle Glieder einer Reihe gleich. Hat man den Quotienten Q_1 für eine Substanz gefunden, dann lassen sich aus ihm durch Multiplikation mit dem Atom- oder Molekulargewicht die wirklich äquivalenten Gewichte $d \cdot KV_1 = Q_1 M$ und durch Division mit d die äquivalenten Krystallvolume $KV_1 = \frac{Q_1 M}{d}$ finden. Der Quotient $\frac{d \cdot KV}{M}$ entspricht einer Division des Krystallvolums durch das Molekularvolum $\left(\frac{M}{d}\right)$. Die Differenzen zwischen den äquivalenten Gewichten $d \cdot KV_1$ einer Reihe müssen in gleichem Verhältnis stehen wie die Differenzen zwischen den entsprechenden Atom- oder Molekulargewichten, daher sind die bisherigen Betrachtungen zum mindesten auch auf die isomorphen Körper anwendbar. Bei heteromorphen Modifikationen derselben Substanz stehen die Molekulargewichte in einfachem, rationalem Verhältnis zu einander, daher müssen auch die Prodd. $d \cdot KV$ in solch einfachem Verhältnis stehen, oder äquivalente Krystallvolume gleiches Gewicht besitzen. Wegen der vom Vf. an 13 Gruppen durchgeführten, sehr gute Resultate ergebenden Rechnungen mufs auf das Original verwiesen werden. (Z. Krystall. **26**. 280—96. Jena. Mineral. Inst.) HAZARD.

L. Gentil, *Über ein Vorkommen von optisch-anomalem Melanit in Algier.* Am Cap von Bou Garoune findet sich, wahrscheinlich in krystallinischem Kalk am Kontakt mit eisenerzführenden Quarzgängen, honiggelber bis dunkelbrauner Granat, gemengt mit Quarz, Liëvrit u. Eisenglanz, in derben Massen, deren Höhlungen kleine Dodekaeder enthalten. Schliffe nach (110) von der Oberfläche der Krystalle zeigen Teilung in vier Sektoren, manchmal auch ein Gewirr feiner Zwillingslamellen, solche aus der Mitte, Teilung in sechs Sektoren, endlich Schliffe nach (100) vier Sektoren.

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MnO	MgO	K_2O	Summe
36,03	30,94	0,27	32,58	Sp.	0,48	0,17	100,47.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **17**. 269. 1894. Paris; Z. Krystall. **26**. 223—24. Ref. GROTH.) HAZARD.

P. von Jeremejeff, *Über die Pseudomorphosen einiger Kupferoxyde und Schwefelkupfererze von russischen Fundorten.* Gumeschjewskische Grube im Ural, zwei Exemplare mehr oder weniger regelmäfsig kugelförmiger Aggregate von Steinmark mit feinfaserigem Bau in der Form von Malachitkrystallen, deren schalige Struktur noch in der Pseudomorphose deutlich erkennbar ist. Stellenweise frische Malachitsubstanz. Überzug von kleinen, gut glänzenden Kupferlasurkrystallen. Ähnliche Pseudomorphosen von etwas weicherem Steinmark nach Malachit wurden auch in Kupferwäschen im Distrikt Karkaralinsk, Provinz Sjemipalatinsk gefunden. — Mjednorudjanskische Grube im Ural. Aufgewachsene, oktaedrische Pseudomorphosen von Tenorit nach Cuprit u. von Magnetkies nach Cuprit. Pseudokrystalle von beiden Typen sind von einer dünnen Hülle von nadelförmigen Chalkotrichitkryställchen umgeben. Die Grundmasse der Stufe ist ein Gemenge von Magnetkies und Tenorit. Es liegt hier vor: 1. Oxydation u. Übergang des Cuprits in Tenorit, 2. Entstehung des Tenorits und Bildung der feinsten, gut ausgebildeten, glänzenden

Chalkotrichitkryställchen; 3. Lag. der Tenoritmasse und Bildung des Magnetkieses. Die Pseudomorphosen von Magnetkies nach Cuprit und von Tenorit nach Chalkotrichit wurden hier zum ersten Mal beobachtet. — In den Turijinskischen Kupfergruben treten im Kalkstein pseudomorphe Krystalle von Kupferkies nach Kupferglanz auf, die an der Oberfläche in Tenorit umgewandelt sind. — In der Syrjanowskischen Grube im Altai finden sich Pseudomorphosen von Cuprit nach faserig-aderigem Malachit, dessen unveränderte Konkretionen neben den Pseudokrystallen gleichwie den wahren Cupritkrystallen auf dem dichten, von Brauneisenerz und Gelbeisenocker begleiteten Kalkstein auftreten. (Verh. Russ. mineral. Ges. **31.** 398—400. 1894. Petersburg; Z. Krystall. **26.** 333—34. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

K. von Chrustschoff, *Analysen des Samarskit, Pyrochlor, Tantalit und Niobit.* 1. Samarskit vom Ural, D^{14}. 5,899. 2. Pyrochlor vom Ural, D^{18}. 4,354. 3. Niobit von Nord-Carolina, D^{14}. 7,314. 4. Santalit von Finnland, D^{14}. 6,211.

	Ta_2O_5	Nb_2O_5	TiO_2	SiO_2	GeO_2	SnO_2	ZrO_2	ThO_2	UO_2	WO_3
1.	11,18	32,02	0,68	0,12	0,07	0,79	1,03	1,73	11,23	1,41
2.	—	56,01	8,32	—	Sp.	—	Sp.	4,28	—	—
3.	68,15	11,15	Sp.	—	0,03	1,65	—	—	—	1,29
4.	·23,97	49,56	0,77	—	0,02	2,17	—	—	—	0,96

	Ce_2O_3	Di_2O_3	La_2O_3	Yt_2O_3	Er_2O_3		Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	MnO
1.	0,25	1,56	0,37	7,83	13,37	(6% von Th)	2,13	0,19	11,15	0,69
2.	2,16	1,94	1,23	0,56 (Yt, Er)			—	—	2,52	—
3.	—	—	—	—	—		—	—	15,32	2,61
4.	—	—	—	—	—		—	—	9,86	11,98

	CaO	MgO	PbO	ZrO	K_2O	Na_2O	H_2O	UO	F	Summe
1.	0,51	0,41	0,15	0,17	0,21	0,28	1,22	—	—	100,77
2.	14,05	Sp.	—	—	0,87	3,35	—	2,63	2,77	100,69
3.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,69
4.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99,29.

(Verh. Russ. mineral. Ges. **31.** 412—17. 1894. St. Petersburg; Z. Krystall. **26.** 335 bis 336. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

Hugo Erdmann, *Über das Vorkommen von Ammoniakstickstoff im Urgestein.* Bei der Unters. von Polykras und Euxenit auf Argon und Helium durch Erhitzung mit Kaliumdichromat im Vakuum wurde Stickstoff spektroskopisch aufgefunden. Der Stickstoff ist in den Mineralien als Ammoniak oder als Nitrid enthalten, da er bei Behandlung mit Natronlauge Ammoniak entwickelt. Die untersuchten Mineralien entstammen den Pegmatitgängen von Ladoga in Finnland. Am meisten Ammoniakstickstoff, nämlich 0,028% enthält der Polykras, während der Euxenit nur 0,005% N enthält. Dafs das Ammoniak aus der Atmosphäre aufgenommen worden ist, ist unwahrscheinlich, da im Gegenteil der Polykras bei der Aufbewahrung in der Laboratoriumssammlung während eines halben Jahres fast seinen gesamten Stickstoff verlor. Der Vf. hält es für möglich, dafs der als Nitrid enthaltene Stickstoff durch den Wasserdampf in Ammoniak verwandelt worden und so entwichen ist. Ammoniakstickstoff in kleinen, aber deutlich bestimmbaren Mengen wurde auch im Columbit von Moss, im Yttrotitanit, Orthit, Euxenit u. Fergusonit von Arendal, im Ytterspat, Gadolinit u. Äschynit von Hitteroe, in einem Samarskit unbekannter Herkunft und in brasilianischem Monazitsand gefunden. Thorit von Arendal enthält keinen Stickstoff. — Aufser in diesen Mineralien ist Ammoniak noch im Apophyllit u. Carnallit enthalten. — Die Bildung von Ammoniak aus Mineralien der Urgesteine ist vielleicht für das erste Auftreten der Vegetation auf der Erdoberfläche von Einflufs gewesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 1710—15. 13/7. Halle a/S.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

Köthner, *Telephonanalyse.* Vf. bestimmte den Gehalt einer KCl-Lsg. an RbCl durch Messung des Leitungswiderstandes mit Hilfe des Telephons u. Vergleich seines Betrages mit dem einer KCl-Lsg., sowie RbCl-Lsg. von gleichem prozentualen Gehalt. Die Leitfähigkeit zeigte sich hier in geradem Verhältnis der Mischung stehend. Die Resultate dieser Messungen stimmten bei Lsgg. von bekannter Zus. auf 0,2%. Temperaturschwankungen von 0,1° verursachten Fehler bis zu 1%. Zur Umgehung der schwierigen Konstanthaltung der Temperatur wird nach einer Idee von W. Ostwald als Vergleichswiderstand ebenfalls ein Elektrolyt in einem zweiten dem ersten gleichen Widerstandsgefäfs verwendet und beide Gefäfse in ein u. dasselbe grofse Wasserbad eingehängt. Das Kalibrieren des Mefsdrahtes wird überflüssig durch Anbringen einer Bürette, gefüllt mit der einen reinen Salzlsg. über der als Vergleichswiderstand verwandten anderen Salzlsg. Wird mit Hilfe des Telephons nun in beiden Gefäfsen dieselbe Mischung hergestellt, so ist auf dem Mefsdraht nur Fixierung eines Punktes erforderlich, dessen Stellung bei gleichen Widerständen in den Gefäfsen Tonminimum veranlafst. Aus Ablesung an der Bürette wird dann die Zus. der Lsgg. berechnet. (Z. Angew. Ch. **1896**. 408. 1/7. [2/6.*].) Schmitz-Dumont.

Aufrecht, *Bestimmung des Schwefelgehaltes im Petroleum.* 50 ccm des zu prüfenden Öles werden mit 0,5 g $NaHCO_3$ versetzt und aus einem Kölbchen mit langem Ansatzrohr ($^3/_4$ m) bis auf ca. 5 ccm abdestilliert (in 1 Min. 40—50 Tropfen). Der Rückstand wird mittels Ä. in einen geräumigen Porzellantiegel gebracht, nach freiwilligem Verdunsten des Ä. unter Zusatz kleiner Mengen Na (ca. 0,5 g) bis zur Extraktdicke über sehr kleiner Flamme erhitzt und zuletzt unter allmählichem Hinzufügen ganz geringer Mengen von Ammonnitrat geglüht, bis die Asche vollkommen weifs geworden ist. Letztere wird mit h. HCl-haltigem W. aufgenommen und das Filtrat in bekannter Weise weiter behandelt. Es empfiehlt sich, das Filtrat vor dem Fällen mit $BaCl_2$ nochmals zur Trockne einzudampfen, um noch vorhandene HNO_3 gänzlich zu vertreiben. (Pharm. Ztg. **41**. 469. 11/7.) v. Soden.

A. Donner, *Identitätsnachweis von Brom und Jod.* Die Lsg. des zu prüfenden Halogensalzes wird mit verd. H_2SO_4 und etwas Kaliumpermanganatlsg. versetzt, wodurch der H der durch Zusatz der H_2SO_4 frei gemachten Halogenwasserstoffs. oxydiert und das Halogen frei gemacht wird. Man nimmt so viel H_2SO_4, dafs keine Manganabscheidung stattfindet. Bei Ggw. von Br färbt sich die Fl. gelbrot wie Bromwasser, Jod wird dagegen als dunkler Nd. abgeschieden. Durch Schütteln mit Chlf. oder Ä. wird die Identität noch schärfer erwiesen. (Pharm. Ztg. **41**. 453. 4/7.) v. Soden.

E. Riegler, *Eine neue Bestimmungsmethode der löslichen Jodverbindungen auf titrimetrischem Wege.* Prinzip: J wird aus den Jodiden durch HJO_3 frei gemacht, mit PAe. ausgeschüttelt und der Überschufs an HJO_3 durch $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert, um aus der verbrauchten Menge HJO_3 die J-Menge, die den Jodiden entspricht, zu berechnen. Die Rk. folgt der Gleichung:

$$6HJO_3 + 5NaJ = 5NaJO_3 + 3H_2O + 3J_2,$$

d. h. vom ausgeschiedenen J stammen $^5/_6$ aus dem Jodid.

Da 1 Atom J 1 Mol. HJO_3 entspricht, so kann man statt des J die zur Abscheidung des J aus dem Jodid verbrauchte HJO_3-Menge bestimmen. Zur Ausführung benutzt man eine $^1/_{10}$Normal-HJO_3-Lsg. (17,6 g im Liter) und eine $^1/_{10}$N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg. (24,8 g im Liter), welche einander entsprechen:

$$6Na_2S_2O_3 + 6HJO_3 = 3Na_2S_4O_6 + 5NaJO_3 + NaJ + 3H_2O.$$

So lange $Na_2S_2O_3$ im Überschuſs ist, tritt keine Blaufärbung des Kleisters im Momente aber, wo der erste Tropfen HJO_3 überwiegt, wird J frei und färbt Kleister-Indikator blau. — Ausführung: In einen Scheidetrichter bringt eine gemessene Menge höchstens 1%ig. Jodidlsg., fügt aus einer Bürette die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$Normal-HJO_3-Lsg. hinzu, schüttelt gut durch, fügt ccm PAe. zu, in den nach kräftigem Umschütteln der gröſste Teil des frei gewordenen J übergeht; nach ungefähr $^1/_4$ Stunde läſst man die untere wss. Schicht in Becherglas flieſsen, gieſst die PAe.-Lsg. fort, giebt die wss. Fl. in den Scheidetrichter zurück u. schüttelt dieselbe nochmals mit 15 ccm PAe. aus, um die letzten J-aufzunehmen. Nun läſst man die wss. Lsg. ab, fügt Kleisterlsg. hinzu und titriert die verbliebene HJO_3-Lsg. mit $^1/_{10}$Normal-$Na_2S_2O_3$-Lsg. zurück. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $Na_2S_2O_3$-Lsg. wird abgezogen von derjenigen der verwandten Kubikzentimeter $^1/_{10}$Normal-HJO_3-Lsg. und die so erhaltene Differenz $^5/_6 \times 0,0127 = 0,0106$ multipliziert, um die J-Menge aus dem Jodid zu erhalten. — Resultate genau. (Z. Anal. Chem. **35**. 305—7.) Hefelmann.

E. Riegler, *Zur Titerstellung der Thiosulfatlösung mittels Jodsäure.* Thiosulfatlsg. und Jodsäurelsg. wirken wie folgt aufeinander:

$$6Na_2S_2O_3 + 6HJO_3 = 3Na_2S_4O_6 + 5NaJO_3 + NaJ + 3H_2O.$$

1 Mol. $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ entspr. 1 Mol. HJO_3 oder 1 At. J.

Sobald alle $Na_2S_2O_3$-Lsg. nach obiger Gleichung zers. ist, macht der erste im Überschuſs zugesetzte Tropfen HJO_3-Lsg. J frei u. färbt Stärkekleisterlsg. blau:

$$5NaJ + 6HJO_3 = 5NaJO_3 + 3H_2O + 3J_2.$$

HJO_3 ist absolut rein im Handel erhältlich, ist nicht hygroskopisch, läſst sich ohne Zers. absolut scharf trocknen und abwägen und hält sich in Lsg. geraume Zeit unzers. (Z. Anal. Chem. **35**. 308.) Hefelmann.

Leopoldo Giacomelli, *Über die rasche Bestimmung des Phosphorsäureanhydrids in den Phosphaten und Superphosphaten.* Vf. modifiziert die Methode von Pom..., indem er die Fällung des Molybdatphosphats im Pyknometer (Inhalt 75 ccm) vornimmt, nach der Wägung die Fl. abgieſst, filtriert u. in einem kleineren Pyknometer (Inhalt 50 ccm) wiegt. Vf. erhält so gute Resultate. (L'Orosi **19**. 115—20. A...) Fros...

F. Martinotti und **A. Ferrari**, *Über die Bestimmung des löslichen Phosphorsäureanhydrids.* Um rascher arbeiten zu können und konstantere Resultate zu erhalten, modifizieren die Vff. die offizielle italienische Methode zur Bestimmung des löslichen Phosphorsäureanhydrids, indem sie, statt zu erwärmen, die Fl. in einem Rotationsapparat eine Stunde rotieren lassen und in diesem Apparate Cylinder statt Fläschchen verwenden. Auch finden es Vff. besser, in saurer statt in neutraler Lsg. zu arbeiten, weil die Resultate in beiden Fällen übereinstimmen. (Staz. sper. agric. ital. **29**. 392—96. 16/6. Turin. Lab. d. k. Agr. Stat.) Fros...

Elwyn Waller, *Analyse von Chromerzen.* Der Vf. hat mehrere Analysen nach der von Clark empfohlenen Methode durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd und Messung der Chromsäure mit Jodkalium und Thiosulfat ausgeführt. Zum Aufschlieſsen von 0,7—0,75 g eines Erzes mit 35—50% Cr_2O_3 genügen 2 g Natriumsuperoxyd; für ärmere, an Kieselsäure reichere Erze ist mehr Natriumsuperoxyd erforderlich. Beim Aufschlieſsen im Nickeltiegel erleiden diese nach 18 Schmelzungen einen Verlust von 1,3 g. Die Lsg. der Schmelze in h. W. enthält immer Natriumsuperoxyd, welches durch fünf Minuten langes Kochen zerstört werden muſs, weil sonst beim Ansäuern ein Teil der Chromsäure reduziert wird. (Vergl. Saniter ... II. 735; **96**. I. 1081; Rideal und Rosenblum **96**. I. 512.) (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 436—37. 30/6. New-York Section [18/5.*].) Bodländer.

Gottfried v. Ritter, *Über die quantitative Bestimmung des Zinks in organischen Salzen.* Einfacher als die Fällung des Zn als Sulfid oder Carbonat und ebenso genau ist folgendes Verf.: Man übergießt das Zinksalz mit konz. HNO_3, verdunstet die HNO_3 vorsichtig und glüht den Verdampfungsrückstand. Das Abrauchen der überschüssigen HNO_3 muß bei niederer Temperatur geschehen, und der Rückstand darf dann noch nicht bis zum Glühen, sondern nur etwas stärker als vorher erhitzt werden. Beide Operationen lassen sich in der Lieben'schen Muffel leicht ausführen. Der trockene Rückstand wird darauf weiß gebrannt. Verss., H_2SO_4 statt HNO_3 zu verwenden, lieferten um einige Prozente zu hohe Werte, weil bas. Sulfat in ZnO zurückbleibt. — Resultate sehr befriedigend. (Z. Anal. Chem. **35**. 311—14. Prag. Medіz.-chem. Inst. d. deutsch. Univ. [Prof. Hüppert.].) Hefelmann.

Frederic P. Dewey, *Genauigkeit in Silberproben.* Wie schon früher (**94**. II. 536) hebt der Vf. die Notwendigkeit hervor, die Silberverluste in Kapelle u. Schlacke bei genauen Silberproben durch Bestimmung des darin enthaltenen Silbers zu berücksichtigen. Im Durchschnitt enthalten Kapelle und Schlacke bei Proben reicher Materialien 1,7 % des gesamten Silbers. Bei armen Materialien steigt der auf das Gesamtsilber bezogene Verlust bis auf 20%. Zwischen zwei einzelnen Proben, die von verschiedenen Probierern mit demselben Erz ausgeführt werden, können die Resultate bis um 1,4 % des Gesamtsilbers von einander verschieden sein, doch wird, wenn der Durchschnitt mehrerer Proben desselben Materials gewonnen wird, die Differenz weit geringer und beträgt nur 0,025%. Um die beim Russelprozeſs fallenden reichen Sulfide mit 8000—14 000 Unzen in der Tonne zu probieren, treibt man $^1/_{20}$ Probiertonne mit 55 g Blei und 2—3 g geschmolzenem Borax ab und bestimmt den Silberverlust in Schlacke und Kapelle. Trotz dieser Vorsichtsmaſsregeln wurden in der praktischen Verarbeitung der Sulfide 0,36 % mehr Silber aus denselben gewonnen, als die Proben ergeben hatten. Die Verluste durch Verflüchtigung des Silbers können nicht vermieden und auch nicht korrigiert werden. (J. Chem. Soc. Ind. **15**. 434—36. 30/6. New-York Section [18/5*.].) Bodländer.

Joseph W. Richards, *Trennung des Silbers vom Gold durch Verflüchtigung.* Bei den quantitativen Lötrohrproben auf Gold und Silber treibt man gewöhnlich 100 mg Erz auf einmal ab und erhält dabei Reguli, die zu klein sind, um gewogen zu werden, und deren Gewicht daher durch Messung des Durchmessers bestimmt wird. Das Gewicht eines aus Gold und Silber bestehenden Regulus variiert von 0,5 bis 1,5 mg. Es ist nun kaum möglich, ohne Verluste Gold und Silber in diesen Königen auf nassem Wege zu trennen. Der Vf. fand, daſs man durch starke Erhitzung mittels der oxydierenden Lötrohrflamme das Silber bei Gelbgluthitze vollständig verflüchtigen kann, ohne daſs Gold verdampft. Man nimmt die Verflüchtigung auf Holzkohle vor u. erkennt das Ende der Verdampfung des Silbers, wenn der weiſse Beschlag, der sich dabei bildet, dadurch, daſs etwas Gold verdampft, eine schwach gelbe Farbe annimmt. War die Legierung weiſs, so wird sie nach 6 Min. langem, heftigem Blasen gewöhnlich einen gelben Farbenton annehmen. Ist die Farbe der Legierung messinggelb geworden, so bläst man heftiger, aber nicht länger, als 2 Min., weil nach dieser Zeit häufig schon der gelbliche Beschlag auftritt. Das Goldkörnchen ist oft zu winzig klein und wird dann von der geschmolzenen Asche eingeschlossen, so daſs das Silber nicht völlig verflüchtigt wird. In diesem Falle setzt man ein gemessenes Goldkörnchen zu und verschmilzt es mit dem Körnchen der zu untersuchenden Legierung, nachdem die Hauptmenge des Silbers abgetrieben ist. Kontrollverss. haben dem Vf. sehr gute Ergebnisse geliefert. (Journ. of the Franklin Inst. Juni; Chem. News **74**. 2—3. 3/7.) Bodländer.

E. Mulder, *Störender Einfluſs der schwefligen Säure in der Gasflamme auf die Bestimmung einiger Verbindungen und über die Mittel, denselben zu entfernen.* (Verh. kon. Akad. Wetenschappen. Amsterdam [1.] **3**. Nr. 6. — C. **96**. I. 724.) Arendt.

Eugen Dieterich, *Hübl's Jodlösung und ihre Modifikation durch Waller* (vgl. 95. II. 1092). Vf. bestätigt die Angabe WALLER's, wonach die Jodaddition in das Mol. der Ölsäureverb. durch die Bildung von Chlorjod (entweder JCl oder JCl_3) beim Mischen der Sublimat- mit der Jodlsg. erleichtert wird. Ferner zeigte die unter Zusatz von Salzs. hergestellte HÜBL'sche Jodlsg. gegenüber der salzsäurefreien gröfsere Haltbarkeit, dagegen stimmt Vf. der WALLER'schen Behauptung nicht bei, dafs die mit der salzsäurehaltigen Jodlsg. erhaltenen Zahlen im allgemeinen mit denen übereinstimmen, die man mit der HÜBL'schen Originallsg. erhält, denn zumeist liegen die ersteren höher, teilweise auch niedriger, und nur manchmal stimmen sie mit jenen überein. Eine Versuchsreihe zur Entscheidung der Frage, welche der beiden Jodlsgg. die gröfsere Übereinstimmung der Zahlen unter sich aufzuweisen habe, gab kein entscheidendes Resultat; jedoch erscheinen die mit der WALLER'schen Modifikation gewonnenen Ergebnisse immerhin schon beachtenswert. (Helfenberger Annalen. **1895**. 66—71. Berlin 1896.) PROSKAUER.

Albin Belar, *Prüfung der Rotweine auf fremde Farbstoffe.* In Nitrobenzol l. sich die meisten Teerfarbstoffe, auch das Chlorophyll leicht auf, während der blaue oder rote Pflanzenfarbstoff, das Anthocyan, darin unl. ist. Zur Prüfung auf Teerfarbstoffe fügt man zu 5 ccm Rotwein das gleiche Vol. Nitrobenzol und schüttelt zunächst leicht um. Bei Ggw. von Fuchsin färbt sich das Nitrobenzol sofort lebhaft rot. Bleibt dasselbe ungefärbt, so schüttelt man kräftiger durch, trennt die Emulsion durch leichtes Erwärmen und beobachtet die klare $C_6H_5NO_2$-Schicht. Kleinste Mengen Fuchsin sind scharf zu erkennen. Methylenblau löst sich zum Teil mit smaragdgrüner Farbe in Nitrobenzol, Rosanilin, Purpurin, Safranin lösen sich ohne Farbenänderung auf, Eosin löst sich weinrot ohne Fluoreszenz, die wss. Lsg. des in $C_6H_5NO_2$ Unl. ist gelb gefärbt, ebenso bei Rosols. Unl. in $C_6H_5NO_2$ sind Indigocarmin und Anthocyan. (Z. Anal. Chem. **35**. 322—23. Fiume. Lab. der Marine-Akademie.) HEFELMANN.

Karl Dieterich, *Über den Nachweis von Vanillin in Harzen.* Vf. hat im Perubalsam, Styrax u. der Benzoë das Vanillin zuerst qualitativ, dann quantitativ durch ein Verf. zu bestimmen versucht, welches darauf beruht, dafs das Vanillin in Salzs. (offiz. HCl u. W. zu gleichen Teilen) leicht beim Erwärmen lösl. ist, ohne dafs es sich nach dem Erkalten wieder ausscheidet oder Harz mit gel. wird. 100 g der vanillinhaltigen Droge werden zweimal mit 200 ccm obiger Salzs. ausgezogen, heifs durch ein mit Kohle beschicktes Filter gegossen und mit dem klaren, wenig gelblichen Filtrat die bekannten Vanillinrkk. mit Pyrogallol, Phloroglucin und dgl. angestellt. Die Lsg. enthält eine relativ reine, nicht durch mitgelöstes Harz verunreinigte Vanillinlsg.; die Ggw. von Zimmts. und Benzoës. stört die Farbenrkk. nicht.

Um das Vanillin quantitativ zu bestimmen, wurden die das Vanillin und die aromatischen SS. enthaltenden salzs. Auszüge aus einem kg Styrax stark alk. gemacht, 20 g salzs. Hydroxylamin hinzugefügt und im Dampfbade einige Stunden erwärmt. Das gebildete Vanillinoxim wurde mit Ä. ausgeschüttelt, der ätherlösliche Rückstand mit h. W. extrahiert und die Lsg. der Krystallisation überlassen. Allerdings war eine völlige Befreiung des Vanillinoxims von Zimmts. nicht zu erreichen gewesen. Das gefundene Oxim entsprach einer Vanillinmenge von 0,024 % im Styrax. Die Übereinstimmung des Vanillinoxims aus Styrax mit dem aus reinem Vanillin dargestellten Oxim macht es wahrscheinlich, dafs das Vanillin im Styrax als Monomethylester des Protocatechusäurealdehyds vorhanden ist u. nicht, wie einige annehmen, als Dimethyl- oder Methyläthylester. Verss. nach dem Verf. von WÖLLNER, das β-Trithiovanillin zur Bestimmung zu benutzen, verliefen resultatlos, auch wenn das Vanillin des Styrax zuerst benzoyliert und dann geschwefelt wurde; die hierbei erhaltenen Prodd. waren nämlich sehr unrein.

Schliefslich verwertete Vf. die Pyrogallolsalzsäurerk. zu einer kolorimetrischen Bestimmung. 100 g des auf Vanillin quantitativ zu prüfenden Harzes werden mit 200 ccm obiger Salzs. gekocht und über Kohle filtriert; das Extrahieren wird wiederholt. Man füllt auf 400 ccm mit Salzs. auf, verd. mit A. auf 500 ccm und fügt 1 g Pyrogallol hinzu. Erwärmt man diese fast farblose Mischung im offenen Kolben auf dem Dampfbad, so tritt nach Verlauf von ca. 1 Stunde die Rotfärbung auf, die je nach dem Vanillingehalt an Intensität zunimmt. Auf gleiche Art bereitet man sich Vergleichslsgg. von 0,1% Vanillingehalt aufwärts steigend. Beide Lsgg. sind einige Stunden bis zum Eintritt des höchsten Grades der Rotfärbung im Dampfbade zu belassen, alsdann in sogenannte Kolorimetercylinder zu bringen. Nach diesem Verf. fanden sich im Perubalsam 0,275%, Benzoë 0,3% und Styrax 0,15% Vanillin. Das kolorimetrische Verf. giebt etwas zu hohe Resultate. (Pharm. Centr.-H. **37**. 424—27. Helfenberger Annalen.) PROSKAUER.

Alois Kremel, *Aloë. Nachweis derselben in Gemischen.* Da die KLUNGE'sche Cuproaloïnrk., die BORNTRÄGER'sche Rk. (Ausschütteln einer alkoh. Aloëlsg. mit CS_2, Bzl., PAe. und Schichten des Auszuges mit NH_3), die SCHONTETEN'sche Boraxrk., ferner die auf Bildung von Paracumars. durch Kochen der Aloë mit Schwefels. beruhende, schliefslich auch die Rk. mit Salpeters., namentlich für den Nachweis der Aloë in Gemischen, von untergeordneter Bedeutung sind, so empfiehlt Vf. für diesen Fall eine andere Methode, nämlich die Umwandlung des Aloïns in Chrysamins. mittels konz. Salpetersäure. Man digeriert Aloïn oder auch Aloëpulver mit der sechsfachen Gewichtsmenge konz. Salpeters. (D. 1,45) mehrere Stunden lang u. erhitzt nach dem Zusatz von 3 Tln. dest. W. längere Zeit auf dem Wasserbade, worauf sich bei weiterer Verdünnung mit W. die Chrysaminsäure ausscheidet. Letztere wird zur Reinigung nochmals mit Salpeters. digeriert u. mit W. gefällt. Die Chrysamins. zeigt mehrere charakteristische Eigenschaften, von denen die karminrote Färbung ihrer Alkalisalze, die violette Färbung der Ammoniakverb., sowie die Unlöslichkeit des Barytsalzes in W. hervorragend sind. Neben Chrysamins. entsteht bei dieser Behandlung Pikrins.; mit Ausnahme der Natalaloë geben alle Aloësorten die Chrysaminsäurereaktion.

Alkoh. Tinkturen, die auf einen Gehalt an Aloë zu prüfen sind, werden vorerst auf dem Wasserbade bis zur Extraktkonsistenz eingedampft, der Rückstand unter Erwärmen in W. gel., so dafs voraussichtlich eine Lsg. von 1% Aloëgehalt entsteht. Pulver oder Pillen werden mit Alkohol ausgezogen und dann in gleicher Weise, wie eben angegeben, behandelt; wenn wss. Auszüge zur Unters. vorliegen, so werden diese zur Trockne verdampft, der Rückstand in A. gel., filtriert, das alkoh. Filtrat nochmals verdampft u. mit W. aufgenommen. Dieser Vorgang bezweckt bei alkoh. Auszügen die Entfernung von Harzen etc., bei wss. Auszügen die Entfernung von Eiweifskörpern u. des in wss. Extrakten der Rinde von Rhamnus Pursh. enhaltenen, mit Borax eine gleiche Fluoreszenz wie Aloë zeigenden Körpers. Die so erhaltene wss. Lsg. wird mit überschüssigem basischen Bleiacetat gefällt, filtriert, aus dem Filtrate durch Na_2SO_4 das gel. Blei entfernt und wieder filtriert. Das basische Bleiacetat beseitigt nämlich ebenfalls alle jene Körper, die Aloërkk. vortäuschen können, wie Gerbs., Chrysophans., während die Aloë, resp. das Aloïn, durch sämtliche Operationen nicht niedergeschlagen wird u. in der schliefslich erhaltenen wss. Lsg. verbleibt. Ist Aloë vorhanden, so giebt diese Lsg. mit Bromwasser einen gelben Nd., mit $CuSO_4$ in der bis zur Farblosigkeit verdünnten Fl. Gelbfärbung. Zur Trockne verdampft und mit konz. HNO_3 behandelt, liefert sie die Chrysaminsäurerk., wenn sie Aloë enthält; hierbei bemerkt man schon während der Oxydation das Auftreten einer Färbung, ähnlich derjenigen einer konz. CrO_3-Lsg. Die Farbenrkk. stellt man mit der alkoh. Lsg. der ausgeschiedenen Krystalle der S. an.

Tinkturen von Jalappa, Sennesblätter, Rhabarberwurzel, Catechu, Galläpfel, Faulbaumrinde, Cascararinde, Safran, Zimmt, Lerchenschwamm, Myrrha, Weihrauch

und Styrax, mit 70%igem A. im Verhältnis von 1:5 hergestellt und nach obigem Verf. auf Aloë geprüft, lieferten ein negatives Resultat. Mit 1% Capaloë versetzt, fielen die Resultate jedoch positiv aus. (Helfenberger Annalen **1895**. 25—30. Berlin 1896.) PROSKAUER.

Eugen Dieterich, *Identitätsreaktionen für galenische Präparate.* Eine Nachprüfung der in der Südd. Apoth.-Ztg. **1895**. Nr. 87, dem J. de Pharm. et Chim. entnommenen Angaben führte zu folgenden Ergebnissen:

Die Rk. für *Extractum cascarae sagradae* (Auflösen von 0,5 g Extrakt in W., Schütteln der Lsg. mit Ä. [20 ccm], Prüfen der äth. Lsg. durch Schütteln mit ammoniakalischem W., Auftreten von kirschroter Färbung bewirkt durch die Emodinrk.) ist wenig brauchbar, da die für Tinctura Aloës comp. angegebene dieselbe Färbung liefert. — *Extractum Colchici.* Lösen von 0,5 g Extrakt in der Wärme in 5 ccm W., Zusatz von 10 ccm 90%igem A., Schütteln nach Absetzen und Filtrieren mit 10 ccm Chlf. und 5 ccm Ä., Verdampfen der äth. Lsg. u. Verf. wie bei *Tinct. Colchici.* Von letzterer werden 5 ccm mit 2,5 ccm dest. W. versetzt u. mit 10 ccm Chlf. geschüttelt. Der Verdunstungsrückstand wird mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 dunkelbraun und zeigt durch Spuren von HNO_3 violette, rasch verschwindende Färbung (Colchicinreaktion). Die Rk. ist scharf und charakteristisch, besonders wenn man im weifsen Schälchen zur gelben, salpetersauren Lsg. vom Rande aus konz. H_2SO_4 fliefsen läfst. — *Extractum Cubebarum.* Übergiefsen einer Spur davon mit wenig konz. H_2SO_4; Entstehen einer purpurroten Färbung. Die Rk. ist vom Vf. in seiner früheren Arbeit (Helfenberger Annalen **1891**) erwähnt. — *Mel rosatum.* Die Rk., wonach 5 ccm Mel rosat., 5 ccm W. und 10 ccm Ä. geschüttelt und zu der äth. Lsg. 2 ccm W. u. 1 Tropfen sehr verd. Fe_2Cl_6-Lsg. zugefügt werden, wodurch Gerbstoffrk. eintritt, ist zweifelhaft, da die Rk. durch künstlichen Zusatz von Gerbstoff leicht hervorgerufen werden kann. Der Geruch nach Rosen ist charakteristischer. — *Syrup. cortic. Aurantii.* 5 ccm des Sirups, mit 5 ccm W. und 20 ccm Essigester geschüttelt, zum Rückstand der äth. Lsg. konz. Schwefels. hinzugefügt, erzeugt stetig dunkler werdende Gelbfärbung (Hesperidin- u. Isohesperidinrk.). Nach Vf. fällt die Rk. nicht immer gleichmäfsig aus und ist wenig charakteristisch. Geruch und Geschmack bieten bessere Anhaltspunkte. — *Tinct. Aloës compos.* 5 ccm davon, mit 2,5 ccm W. u. 20 ccm Ä. geschüttelt, 5 ccm der äth. Lsg. mit 2 ccm W. u. 2 Tropfen NH_3 geschüttelt: die wss. Fl. wird kirschrot, die äth. Lsg. bleibt schwach braun. Vf. verweist auf die KREMEL'sche Arbeit (vorst. Ref.); vgl. auch Extrct. cascar. sagradae. — *Tinct. Strychni.* 10—12 Tropfen davon, mit 3 Tropfen 1:3 verd. Schwefelsäure im Porzellanschälchen vorsichtig eingetrocknet, giebt violette Färbung durch Einw. der S. auf das Loganin, ein dem Arbutin nahestehendes Glykosid. Die Rk. ist charakteristisch; alle gleich oder ähnlich gefärbten Tinkturen zeigen diese Rk., die auch am spirituösen Extrakt zu beobachten ist, nicht. — *Unguent. Populi.* 3—4 g der Salbe werden, in 10 ccm 90%ig. A. geschm., geschüttelt u. erkalten gelassen; die alkoh. Lsg. giebt mit 2 Tropfen Natronlauge charakteristische, durch das Chrysin hervorgerufene Gelbfärbung. Nach Vf. geht letztere sehr bald in Braun über; chlorophyllhaltige Salben, wie die aus Majoran u. Leinkraut, zeigen die Rk. nicht, so dafs in der That auf diese Weise eine Unterscheidung möglich ist. (Helfenberger Annalen **1895**. 37 bis 39. Berlin 1896.) PROSKAUER.

A. Gazzarrini und **G. Sestini**, *Über die Methode von Liebermann und Szekely zur Bestimmung des Milchfettes im Vergleich mit anderen mehr gebrauchten Methoden.* Die mit der genannten Methode (vergl. **93**. I. 802) erhaltenen Zahlen kommen den Zahlen am nächsten, welche mit der gewichtsanalytischen Extraktionsmethode von SOXHLET erhalten werden; diese Übereinstimmung ist am gröfsten, wenn bei der Extraktion nach SOXHLET PAe. statt Ä. verwendet wird. Mit der aromatischen

Methode von SOXHLET sowie mit der Methode von MARCHAND-LONGI erhalten die Vff. viel weniger genaue Resultate und empfehlen daher die Methode von LIEBERMANN und SZEKELY als die beste. (Staz. sperim. agric. ital. **29.** 384—91. 16/6. [April.] Venedig. Städt. Chem. Lab.) FROMM.

H. Schjerning, *Noch einige Bemerkungen über die quantitative Trennung der in der Bierwürze vorhandenen Proteïnstoffe.* Nach mehrjähriger praktischer Prüfung seiner Methode (**94.** II. 179; **95.** II. 325), ist Vf. zu der Überzeugung gelangt, daſs das Verf., obwohl es auf rein empirischer Grundlage ruht, mit Erfolg zur Trennung von Proteïnkörper verwendet werden kann. — Als Fällungsmittel dienen: 1. $SnCl_2$-Lsg. (50 g Sn auf 1 Liter gel.); 2. Pb-Acetatlsg., ca. 10%ig., angesäuert mit 10—12 Tropfen 45%ig. Essigs. auf 1 Liter; 3. verdünnt wässerige Essigsäure, 15 ccm 45%ig. S. in 1 Liter; 4. Uranacetatlösung, ca. 10%ig. Auſserdem ist reines, trockenes, lamelliertes Ferriacetat vorrätig zu halten. — Praktische Ausführung und Relationen der einzelnen Fällungen. Die Fällung mit $SnCl_2$ enthält die Albumine, die mit Bleiacetat Albumin plus Denucleïn, die mit Ferriacetat Albumin, Denucleïn, Propepton, die mit Uranacetat Albumin, Denucleïn, Propepton und Pepton. Die früher vom Vf. benutzte Ferriacetatlsg. ändert ihr Fällungsvermögen etwas beim Stehenlassen, und bei sehr langer Aufbewahrung verliert dieselbe fast ganz den Charakter einer Lsg. Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, verfährt Vf. jetzt wie folgt: 40 ccm der verd. Essigs. (Lsg. 3) werden in geräumigem Becherglas mit 100 ccm W. vermischt und darin 0,8 g lamelliertes Ferriacetat aufgelöst; die Lsg. wird unter stetem Umrühren aufgekocht und dann zugleich mit 20 ccm Würze oder Bier vermischt. Nach gutem Umrühren wird die Fl. wieder aufgekocht und der entstandene Nd. sogleich abfiltriert und mit w. W. ausgewaschen. Wie Vf. bereits früher (l. c.) hervorgehoben hat, erhält man durch Sättigung der mit Essigs. angesäuerten Würze mit $MgSO_4$ einen Nd., der alles Albumin und Propepton enthält. Es empfiehlt sich, das Propepton aus der $MgSO_4$-Fällung zu bestimmen, da hierbei die Ausführung leichter und sicherer von statten geht. Vergleicht man die $MgSO_4$-Fällungen mit der Summe der Fällungen Sn + (Fe — Pb), so ergiebt sich durchgehend eine gute Übereinstimmung der Werte bei Würze aus dem Betrieb. Gröſsere Differenzen treten bei Malz und daraus hergestellten Laboratoriumswürzen auf, welche wohl andere Zus. zeigen als Betriebswürzen; insbesondere werden die Fällungsbedingungen für die Sn- und Ferriacetatfällung ebenso verändert wie bei einer Eieralbuminlsg., welche aus einem 8 Jahre lang aufbewahrten, getrockneten Eieralbumin bereitet worden war. Wurde eine gröſsere Menge Trübsackwürze mit $MgSO_4$ gefällt und die resultierende Proteïnausscheidung nach dem Auswaschen mit konz. $MgSO_4$-Lsg. mit wenig W. verrieben und 20 Stunden dialysiert, so verhielt sich die fast salzfreie Proteïnlsg. ähnlich wie die Eieralbuminlsg. — Wie $MgSO_4$-Lsg. wirkt auch die von RÖMER (**96.** I. 137) empfohlene $ZnSO_4$-Lsg. auf Trübsackwürze. (Z. Anal. Chem. **35.** 285—96. [März.] Kopenhagen. Chem. Labor. Neu-Carlsberg.) HEFELMANN.

Viktor Vedrödi, *Zur Bestimmung des Nikotins und des Ammoniaks im Tabak.* Vf. repliziert auf die Entgegnung KISSLING's (**96.** I. 1032) und stellt dieselbe als in allen Stücken unbegründet dar; insbesondere entspreche Vfs. Berechnung der analytischen Resultate der Erfahrung, gegen welche jede anderweite theoretische Berechnung hinfällig werde. (Z. Anal. Chem. **35.** 309—11.) HEFELMANN.

H. Fresenius u. **C. J. S. Makin,** *Über die Bestimmung des Phenols in Seifen und Desinfektionsmitteln.* Von den bisherigen Verff. erscheint LOW's Methode als die geeignetste. Man l. eine gewogene Menge Seife in W., säuert die Lsg. mit HCl an, filtriert von den ausgeschiedenen Fettss. ab und bestimmt im Filtrat das Phenol entweder durch Wägung als Tribromphenol oder maſsanalytisch nach KOPPESCHAAR oder

Tóth. Vff. führten das Phenol in der Weise in wss. Lsg. über, dafs sie die zu untersuchende Substanz entweder direkt oder nach Zusatz von H_2SO_4 oder HCl mit Wasserdämpfen destillierten. Als Destillationsgefäfs dient ein 600 ccm-Kolben, als Vorlage ein 500 ccm-Kolben. Der Wasserdampf wird in einem Blechcylinder entwickelt u. von da durch ein Glasrohr in den 600 ccm-Kolben geleitet. Das Glasrohr ist in der Mitte unterbrochen, um ein Stück Gummirohr mit Quetschhahn einzuschalten, so dafs der Dampfstrom nach Belieben zugeführt werden konnte. Bei Einwage von 0,5 g Carbolseife oder Desinfektionspulver setzt man aufser etwas W. 50 ccm konz. HCl zu und destilliert $^1/_2$ Stde. im Wasserdampfstrome. Im Destillat findet man 97—97,5% des gegenwärtigen Phenols wieder bei der mafsanalytischen Bestimmung nach Tóth. Durch die Br-Aufnahme seitens der gleichzeitig überdestillierten flüchtigen Fettss. entsteht ein Fehler von +1 bis 2%, auf die Gesamtmenge des Phenols berechnet, welcher für praktische Zwecke zu vernachlässigen ist. — Die Bestimmung des Phenols im Destillat geschah auf die Weise, dafs zu der Lsg. 150,6 ccm Tóth'scher Na-Bromid-Bromatlsg. und 5 ccm konz. HCl zugefügt und das ganze $^1/_2$ Stde. lang geschüttelt wurde. Dann setzte man eine frisch bereitete Lsg. von 1,25 g KJ in 30 ccm W. zu, liefs 12 Stunden stehen und titrierte dann das frei gewordene J mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. zurück. — Carbolseifen des Handels zeigten 1,6—3,5% Phenol, Desinfektionspulver 3,5—4,7% Phenol. (Z. Anal. Chem. **35**. 325—34. Wiesbaden. Lab. von R. Fresenius.) Hefelmann.

E. Rieter, *Über die Bestimmung des Aldehyds in alkoholischen Flüssigkeiten.* Aldehyd und SO_2 verbinden sich quantitativ zu aldehydschwefliger S., wenn SO_2 im Überschufs vorhanden ist. Durch Lauge kann die Verb. zerlegt und die gebunden gewesene SO_2 (nach Ripper) bestimmt werden. Ausführung. a. In ungefärbten Fll.: In ein 100 ccm-Kölbchen bringt man 5 ccm wss. SO_2-Lsg. (0,5 g SO_2 pro 1 l) und giebt 20 ccm der aldehydhaltigen Fl., welche nicht mehr wie 0,025 g Aldehyd pro Liter enthalten darf, hinzu, füllt mit W. bis zur Marke auf, schüttelt um und läfst vier Stunden stehen (auf Fll. mit 0,025—0,050 g Aldehyd nimmt man 10 ccm SO_2-Lsg., auf solche mit 0,05—0,075 g Aldehyd 15 ccm SO_2-Lsg. etc.). Zu 50 ccm dieser Fl. giebt man dann etwas Stärkelsg., 5 ccm verd. H_2SO_4 (1 + 3) und titriert die freie SO_2 mit $^1/_{200}$-Normal-Jodlsg. oder, falls mehr als 10 ccm SO_2-Lsg. angewandt worden waren, mit $^1/_{100}$-Normal-Jodlsg. Die übrigen 10 ccm der aldehydschwefligsauren Lsg. läfst man rasch in 25 ccm Normal-KOH-Lsg. einfliefsen u. titriert nach 10 bis 15 Minuten langem Stehen unter Zusatz von Stärkelsg. und 10 ccm verd. H_2SO_4 die gesamte SO_2 mit Jodlsg. aus. Aus der Differenz beider Bestimmungen berechnet sich leicht die an Aldehyd gebunden gewesene SO_2 (1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Jodlsg. = 0,000 32 g SO_2).

b. Bei gefärbten Fll., wie Spirituosen, Weinen, destilliert man 20 ccm der alkoh. Fl., welche mit 30—40 ccm W. verd. worden sind, in ein 100 ccm-Kölbchen, welches 5, 10 oder 15 ccm SO_2-Lsg. (je nach dem vermuteten Aldehydgehalt) enthält, möglichst weit ab, füllt mit W. auf und läfst acht Stunden stehen. Weitere Bestimmung wie vorher. Die Resultate sind recht genau. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34**. 237—39. 3/7. Zürich. Kantonal-Lab.) v. Soden.

Th. Drabtschik, *Vergleich der angewandten Methoden zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure.* Die Unterss. ergaben, dafs die Ludwig-Salkowsky'sche Bestimmungsmethode die beste ist. (Wratsch **1896**. 690; Pharm. Z. f. Rufsland **35**. 389. 16/6.) v. Soden.

Paul Thibault, *Über die polarimetrische Bestimmung der Laktose in der Frauenmilch.* Das vom Vf. angewandte Verf. unterscheidet sich vorteilhaft von den gebräuchlichen Methoden dadurch, dafs es rasch klare Fll. liefert. Die Klärungsfl. besteht aus einer Lsg. von 10 g reiner Pikrins. u. 25 ccm Eg. auf 1 l Fl. — Für die Zucker-

bestimmung werden 20 ccm Milch mit ebensoviel Pikrinsäurelsg. geschüttelt, wodurch alle albuminoiden Substanzen sofort koagulieren, filtriert und die klare, gelbe Fl. im 2-dm-Rohr polarisiert. Das Drehungsvermögen wird durch die Pikrins. nicht beeinträchtigt, die gelbe Färbung der Fl. hindert beim Ablesen nicht. Für $[\alpha]_D$ der Laktose $+ 1 H_2O$ bei 15° nimmt Vf. die Zahl 53 wie TANRET (**96**. I. 363) an. Unter Berücksichtigung dieser Drehung entsprechen zwei Teilstriche am Saccharometer 4,09 g Laktosehydrat pro 1 l Molken oder 3,88 g pro 1 l Milch unter Einsetzung einer Korrektur für die entfernten koagulierten Stoffe. Man findet also die in 1 l Frauenmilch enthaltene Menge Milchzucker durch Multiplikation der abgelesenen Saccharometergrade (200 mm-Rohr) mit 3,88 g. (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 5—10. 1/7.) V. SODEN.

D. Vitali, *Über die Ausmittelung des Quecksilbers in Vergiftungsfällen.* Da, wo das Gift nur in Bruchteilen von Milligrammen zugegen ist, verdampft Vf. nach Zerstörung der organischen Stoffe nach dem Verf. von FRESENIUS und V. BABO die filtrierte Fl. möglichst weit, ohne dafs sich jedoch K_2HgCl_4 kryst. abscheidet. Die Lsg. wird ziemlich lange mit H_2S-Gas behandelt, an einem mäfsig warmen Orte einige Stunden stehen gelassen, HgS wiederholt durch Abgiefsen gewaschen, im Porzellanschälchen auf dem Wasserbade getrocknet, in Königswasser gel. u. die Lsg. durch Verdampfen mit HCl von Cl u. HNO_3 befreit. Der Rückstand wird elektrolytisch nach folgendem Verf. Vf.'s zers.: Die Hg-Lsg. wird in ein kleines Porzellanschälchen gebracht und in die Lsg. kleine Stückchen Goldblech und kleine eiserne Parisnägel eingetaucht. Hg setzt sich zum Teil auf dem Au, zum Teil auch auf den Eisennägeln ab. Nach ca. einer Stunde, wenn alles Hg abgeschieden ist, trocknet man die Metallstückchen auf Filtrierpapier, giebt dieselben in ein 6 cm langes und 6 mm weites Probierrohr und erhitzt bis zum schwachen Glühen. Hg scheidet sich als grauer Anflug ab. Nun entfernt man Au und Fe-Nägel, giebt einen J-Krystall in das Glas und erwärmt. Es erscheint dann zuerst ein gelber, dann ein in Rot übergehender Ring von HgJ_2. Bei überschüssigem J ist der Ring braun, wird aber beim Erwärmen und Einblasen von Luft nach Verdampfen des überschüssigen J gelbrot. Nach diesem Verf. waren 0,000 01 g Hg nachzuweisen. — Das auf dem Au-Blech oder dem Fe-Nagel abgesetzte Hg läfst sich auch nachweisen, indem man die getrockneten Metallstückchen in eine Porzellanschale bringt, dieselbe mit einer kleinen, umgekehrten, mit $AuCl_3$-Lsg. benetzten Porzellanschale überdeckt und die untere Schale auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Ggw. von Hg erscheint die Innenfläche der oberen Schale infolge der durch die Hg-Dämpfe bewirkten Reduktion des Au violettblau. (Chem.-Ztg. **20**. 517—18.) HEFELMANN.

G. W. Thompson, *Über die Analyse von weifsen Farben.* Bei der Unters. weifser, fertiger Ölfarben entfernt man zunächst das Öl durch Behandlung mit Bzl. Für die Unters. des eigentlichen Farbstoffes werden Vorschriften gegeben. Der Farbstoff kann bestehen aus Bleiweifs, sogenanntem sublimierten Bleiweifs, der ein Gemisch von Bleisulfat, Bleioxyd und Zinkoxyd ist, ferner aus Bleisulfat, Zinkoxyd, Schwerspat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Porzellanerde, Kiesels., Schwefelzink oder Bleisulfit. Auf Bleiweifs wird das in Essigs. l. Blei berechnet. Bleisulfat wird mit Ammoniumacetat extrahiert, und die darin enthaltene Schwefels. wird dadurch von der an Barium gebundenen getrennt. Um Bleioxyd zu bestimmen, mufs man die Kohlens. bestimmen, daraus die Menge des als Bleiweifs vorhandenen Bleies berechnen und von dem in Essigsäure löslichen Blei in Abzug bringen. Calciumsulfat kann man durch W. in Lsg. bringen oder mit einem Gemisch von 9 Tln. 95%igem A. mit 1 Tl. Eg. behandeln. Calciumsulfat, Bleisulfat und Bariumsulfat bleiben ungelöst, während Calciumcarbonat, Zinkoxyd, Bleiweifs und Bleioxyd in Acetate verwandelt und gelöst werden. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 432—34. 30/6. New-York. Section [18/5.*].) BODLÄNDER.

V. Denamur, *Handelsanalysen der in der Brauerei angewandten Glucosen.* 20 g Glucose (Stärkezucker) werden mit W. zu 200 g gel., filtriert u. D. der Lsg. bei 17° bestimmt. Nach der Tabelle von BALLING berechnet man aus dem gefundenen D. den Gehalt an Trockensubstanz und Feuchtigkeit. — Behufs Bestimmung der unvergärbaren Anteile der Glucose werden 100 g der Zuckerlsg. mit 1—2 g Prefshefe bei 25—30° vergoren. Die vergorene Fl. wird filtriert, auf 50—75 ccm eingedampft, um den A. zu verjagen, und nach dem Erkalten mit W. auf 100 g gebracht. Aus dem D. bei 17° berechnet man nach der BALLING'schen Tabelle den Gehalt an unvergorener Substanz. Drei so untersuchte feste Glucosen enthielten im Durchschnitt ca. 23,5% Feuchtigkeit, 77% Gesamttrockensubstanz und 30,5% unvergorene Substanz. (Bull. Assoc. belge des Chim. **1896**. März. 341; J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 34—35. 1/7.)
V. SODEN.

Technische Chemie.

R. P. Williams, *Elektrolytische Darstellung von Bleiweifs.* In Holzbottichen, welche durch poröse Wände in zwei Hälften geteilt sind, wird unter Anwendung einer Pb-Anode und einer Cu-Kathode eine $NaNO_3$-Lsg. von 10° Bé. durch elektrischen Strom zers. Die an der Anode gebildete Lsg. von PbN_2O_6 wird mit der in dem Kathodenraum erhaltenen NaOH-Lsg. gemischt, die regenerierte $NaNO_3$-Lsg. in den Prozefs zurückgeführt u. das ausgefällte $Pb(OH)_2$ durch Behandeln mit Na_2CO_3-Lsg. in $PbCO_3$ verwandelt, wobei durch die entstehende NaOH-Lsg. gleichzeitig störende Verunreinigungen des Pb, z. B. Zn-Verbb, entfernt werden. Die vom Carbonat abgezogene NaOH-Lsg. kehrt nach Sättigen mit CO_2 gleichfalls in den Prozefs zurück. Eine unter Leitung des Erfinders A. B. BROWN in Cambridge, Mass., nach diesem Verf. arbeitende Fabrik produziert täglich 500 Pfund Bleiweifs. Pb wird verarbeitet, wie es aus dem Schmelzofen kommt, das Prod. braucht nicht geschlämmt zu werden u. zeigt infolge seiner gleichmäfsigen Zus. eine höhere Deckkraft als das gewöhnliche Bleiweifs, welches, der Zus. $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$ entsprechend, aus einem krystallinen und einem amorphen Körper zusammengesetzt ist. (Elektrochem. Ztschr. **3**. 74—75.)
SCHMITZ-DUMONT.

Sergius Kern, *Über cementierten Stahl vom Herdprozefs oder vom Bessemerprozefs.* Um einen Werkzeugstahl für bestimmte Zwecke (Nägel, Geschosse etc.) darzustellen, wurde weicher Stahl vom Herdprozefs oder vom Bessemerprozefs mit 0,25% Mangan und 0,04% Phosphor + Schwefel mit Holzkohle cementiert. Der Cementstahl mit 0,85—1,15% Kohlenstoff wurde mit etwas Schmiedeeisen, Ferrosilicium und Chromeisenstein in Tiegeln geschmolzen, und dabei wurde ein gut härtbarer Stahl mit 0,95% C, 0,30% Mn, 0,04% P + S, 0,12% Cr u. 0,27% Si erhalten. (Chem. News **73**. 192. 24/4. Petersburg.) BODLÄNDER.

Sergius Kern, *Über Cementstahl.* Um den für obiges Verf. der Darst. gewisser Sorten Tiegelstahl nötigen Cementstahl zu erhalten, wurde in Ermangelung von anderen Cementiergefäfsen ein Graphittiegel mit abwechselnden Schichten Holzkohlepulver und Martinstahl beschickt u. in Tiegelkoksöfen, wie sie zum Kupferschmelzen dienen, erhitzt. Es sammelte sich am Boden des Tiegels ein geschmolzener Klumpen Eisen mit 3,6% Graphit und 0,56% gebundenen Kohlenstoffs, der, wie oben angegeben, weiter verwendet wurde. (Chem. News **74**. 5—6. 3/7. Petersburg.) BODL.

Lintner jr., *Empirie u. Wissenschaft im Brauwesen.* (Schlufs v. S. 326.) Bei der Verarbeitung des Malzes zur Gewinnung der Würze konnten empirisch wohl die Bedingungen festgestellt werden, durch welche ein Mifserfolg ausgeschlossen ist. Um aber ein- für allemal ein bestimmtes Resultat vorauszusehen, bedurfte es eingehender wissenschaftlicher Unterss. über die Zus. des Malzes, die Eigenschaften desselben,

welche für den Maischprozeſs in Betracht kommen, u. den Einfluſs der Temperatur. Das Wesen des Maischprozesses ist heute völlig klar, obwohl jenes vorerwähnte Ziel noch nicht als erreicht zu betrachten ist. Vf. verbreitet sich sodann eingehender über die Stärkeumwandlung, als die wesentlichste Seite des Maischprozesses. Es werden besonders die Dextrine nach ihrer Einteilung, Anzahl und ihren Unterscheidungsmerkmalen u. auſserdem die Frage der Existenz der Isomaltose eingehend besprochen. — Bezüglich der Gärung drängt sich die Wahrnehmung auf, daſs bis in die neueste Zeit die Empirie fast ausschlieſslich das Feld behauptete. Über Hefenwechsel und Vergärungsgrad liegt ein reiches Beobachtungsmaterial vor. HAUSEN zeigte dann mit der Aufstellung des Begriffes der „reinen Hefe" der Wissenschaft den Punkt, wo sie mit Erfolg einsetzen konnte, um so viele dunkle Erscheinungen in der Praxis der Gärung aufzuhellen u. wesentliche Verbesserungen im praktischen Betriebe herbeizuführen. Aufgabe der Zukunft ist es, mit Hilfe der Reinhefe an die Lsg. der alten Probleme des Hefenwechsels und des Vergärungsgrades heranzutreten. Da sich die einschlägigen Studien mit Aussicht auf Erfolg am besten im Anschluſs an den praktischen Betrieb durchführen lassen, fordert Vf. die Brauereien zur Einrichtung von eigenen Laboratorien auf, die nicht nur zur Betriebskontrolle dienen, sondern sich im gedachten Sinne mit der Lsg. noch offener Fragen befassen sollen. (Z. ges. Brauw. **19**. 371—74. [12/6.] Nürnberg.) HAEFCKE.

Joseph Barnes, *Titansäure als Beizmittel für Wolle, nebst einer Notiz über Zirkon- und Ceroxyd.* Der Vf. hat früher darauf aufmerksam gemacht, daſs sich für Baumwolle Lsgg. von Titansäure als Beizmittel verwenden lassen. Da die erzielten Färbungen keine charakteristischen Eigenschaften besitzen und da die irrtümliche Ansicht weit verbreitet ist, daſs Titanverbb. sehr selten und sehr teuer sind, hat die Mitteilung keine weitere Beachtung gefunden. Inzwischen hat der Vf. beobachtet, daſs sich Lsgg. von Titansäure mit gutem Erfolge als Beizen für Wolle verwenden lassen. Es wurden Lsgg. des „Oxalats" und „Tartrats" geprüft. Das Oxalat ist nicht zu empfehlen, da bei zu langem Kochen die Wolle die zuerst aufgenommene Titansäure wieder abgiebt. Bei Anwendung des Tartrats schadet zu langes Kochen nicht. Zur Bereitung des Beizbades mischt man 20 g wasserfreien Titanchlorids mit 80 g Weinstein und 50 ccm W. und dampft auf dem Wasserbade ein, bis ein zähflüssiger Sirup zurückbleibt, dessen Gewicht 113 g beträgt. Hiervon wendet man für je 100 g Wolle 20—25 g an und kocht mit der Lsg. etwa zwei Stunden. Gefärbt wurde mit Farbbädern, die 3 ccm Essigs. im Liter enthielten. Es wurden folgende Nuancen erhalten: Alizarin giebt ein tiefes Kastanienbraun, Alizarinorange ein feuriges Scharlach, Coeruleïn ein Dunkelgrün mit stärker gelbem Farbenton als mit Chrombeize, Alizarinblau ein Blau mit stärker rotem Farbenton als mit Chrombeize, Campecheholz ein dunkles Schwarz, Gerbsäure ein tiefes Gelb, Salicylsäure ein Schwefelgelb. Alle Farben mit Ausnahme der letzten widerstehen verdünnten Mineralsäuren u. Seife und selbst Campecheholzschwarz und Tanningelb werden durch verd. Salzsäure und Seife nur wenig geschwächt. Beim Färben mit Alizarin wird die Wolle, ehe die kastanienbraune Farbe auftritt, rot, und diese Nuance widersteht SS., wenn man sie vorher mit Seife behandelt, geht aber sonst bei Behandlung mit Säuren in Kastanienbraun über. Die rote Färbung rührt nicht von geringerem Farbstoffgehalt her. — Zirkonoxyd wirkt als Beize ebenso wie Titanoxyd. Cerdioxyd kann als Beize nicht verwendet werden. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 420—22. 30/6. Yorkshire Section. Leeds [1/6*.].) BODLÄNDER.

J. J. Hummel und **Reginald B. Brown**, *Die färbenden Eigenschaften von Katechin und Katechugerbsäure.* Katechu enthält Katechin, Katechugerbsäure und braune Substanzen, die als Rubinsäure und Japons. bezeichnet worden und wahrscheinlich Oxydationsprodukte der beiden erstgenannten Stoffe sind. Als wirksamer

Stoff bei der Anwendung des Katechus zum Färben von Baumwolle wird von ei Autoren Katechin, von anderen Katechugerbs. angesehen. Beim Färben mit K wird das Material in eine h. Lsg. von Katechu getaucht, die etwas Kupfersulfat hält, und darin gelassen, bis die Lsg. erkaltet; darauf wird das Material, ohne waschen, in ein Bad von Kaliumdichromat getaucht. Um tiefer braune N darzustellen, wiederholt man diese Behandlung mit der Katechulsg. und daraf Dichromat. Färbungsversuche, die unter wechselnden Bedingungen mit reinem techin, reiner Katechugerbsäure und Katechu von verschiedener Herkunft ang wurden, ergaben, daſs sowohl Katechu wie Katechingerbsäure zur Entstehung braunen Farbstoffes auf Baumwolle beitragen, daſs aber das Färbungsvermögen Katechugerbsäure das des Katechins übertrifft. Wahrscheinlich wird Katechin Farbbade durch das Kupfersulfat zu Katechugerbsäure oxydiert, so daſs beim F mit Katechin eine doppelte Oxydation stattfindet. Bei der Oxydation durch K sulfat wird der Farbstoff nicht gefällt; dies geschieht erst bei der nachfolg Oxydation der Katechugerbsäure durch das Dichromat, wobei Japonsäure ent Daſs das Kupfersulfat des Farbbades als Oxydationsmittel und nicht als metalli Beize wirkt, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daſs beim Ersatz des Kupfer fats durch Chromalaun, Aluminiumsulfat, Zinksulfat, Schwefels. oder Natriumcarb keine brauchbaren Farben erzeugt werden. Nur Ferrosulfat u. Kaliumpermang im Farbbade erzeugen einen dunkleren Farbenton als Kupfersulfat; Wasserstoffs oxyd bringt fast genau dieselbe Wirkung hervor wie Kupfersulfat. Verss. mit schiedenen Sorten Katechu ergaben, daſs die Sorten von brauner Farbe, glänze Bruch u. groſser Löslichkeit in W. ähnlich wie Katechugerbsäure färben, also voller sind als die wahrscheinlich hauptsächlich aus Katechin bestehenden hell Sorten von erdigem Bruch und geringerer Löslichkeit. (J. Soc. Chem. Ind. 15. bis 426. 30/6. Yorkshire Section. Leeds [1/6.*].) BODLÄNDER.

A. Helheim, *Leuchtende Entwickler.* Die früher von LENARD u. WOLFF, NEUHAUSS u. von PRECHT mitgeteilte Beobachtung, daſs Pyrogallolentwickler un gewissen Bedingungen phosphoreszieren, wird vom Vf. bestätigt. Eine Trockenpl wurde mit einem Entwickler behandelt, der 30 g W., 1 g Pyrogallol, $1^1/_2$ g Natri carbonat und 2 g $40^0/_0$igen Formaldehyd enthielt. Die Platte wurde aus dem B genommen und zeigte starke Phosphoreszenz an den Stellen, an welchen die Pl oberflächlich trocken geworden war. Starkes Leuchten trat auch auf, als der Entwickler im Reagensglase mit 30 ccm A. versetzt wurde. Der Vf. nimmt an, die Wasserentziehung durch die Gelatine oder durch den A. die Ursache des Leucht ist. Daſs eine Verschleierung des Bildes durch das Phosphoreszenzlicht herbeigef wird, ist nicht wahrscheinlich, da unter normalen Bedingungen der Entw. kein Leucht eintritt. (Phot. Arch. **37**. 203—5. 1/7.) BODLÄNDER.

E. J. Wall, *Farbenphotographie.* Es giebt drei Methoden, um Photographien den natürlichen Farben zu erhalten. Die älteste Methode ist die direkte, die auf d verschiedenen Farbentönen beruht, welche Silberchlorid unter der Einw. farbi Lichtstrahlen annimmt. Die so erhaltenen Photographien lassen sich aber auf k Weise fixieren und können deshalb nur im Dunkeln aufbewahrt werden, sind a praktisch wertlos. Das zweite Verf. ist das von LIPPMANN, bei welchem die Farbe durch Interferenz entstehen. Es ist hierbei für jedes Bild eine besondere Aufnahm erforderlich, u. jede Exponierung erfordert drei Minuten Zeit. Für praktische Zweck kommt allein das System des Dreifarbendruckes in Betracht. Hierbei werden d Negative durch Exponierung hinter farbigen Gläsern oder farbigen Lsgg. dargestell Man exponiert eine für Rot u. Gelb empfindliche Platte hinter einem gelben Schirm eine für Gelb und Blau empfindliche Platte hinter einem grünen Schirm u. eine f Rot und Blau empfindliche Platte hinter einem violetten Schirm. Auf der hint

einem roten Schirm exponierten Platte sind die grünen Stellen des Originals die Schatten, u. wenn durch dieses Negativ eine lichtempfindliche Schicht, etwa Chromgelatine, exponiert wird, so erhalten nur die im Original Grün enthaltenden Stellen Licht u. werden dadurch befähigt, einen eingewalzten grünen Farbstoff anzunehmen. Aus analogem Grunde werden die unter den grün, resp. violett exponierten Negativen belichteten Platten mit Rot, resp. Gelb eingewalzt. Man druckt mit den drei Platten nach einander auf die nämliche Unterlage, u. zwar zuerst mit Gelb, darauf mit Rot und zuletzt mit Blau. Die Farben müssen durchsichtig und von reinem Ton sein. Zur Herstellung der Platten für den Druck bedient man sich der Photolithographie, des Kollotypprozesses oder der Typographie. Bei der Photolithographie wird ein Lithographenstein mit Asphalt überzogen und unter dem Negativ belichtet. Hierdurch werden nur die belichteten Stellen in Terpentin unl. und nehmen die Druckfarbe nach der Entw. durch Terpentin an. Bei dem Kollotypprozefs wird eine Glasplatte mit Chromgelatine überzogen, die durch das Licht gehärtet und in W. unl. wird. Für die Typographie werden als Negative Platten verwendet, die zahlreiche parallele Linien (80—200 auf den Zoll) tragen. Durch diese Negative werden Zink- oder Kupferplatten belichtet, die mit Chromgelatine oder Asphalt überzogen sind. Nach der Entw. durch W. oder Terpentinöl ätzt man das Metall an den Stellen, die kein Licht erhalten haben, durch SS. oder Ferrichlorid. Hierdurch gelingt es auch, die Halbschatten deutlich zu machen. Mit diesen Platten kann man in gewöhnlichen Druckerpressen drucken. Man kann auch farbige Bilder für Demonstrationen dadurch herstellen, dafs man die drei Negative durch farbige Gläser hintereinander auf eine Wand projiziert. Auch dadurch werden farbige Photographien dargestellt (Ducos du Hauron), dafs man die drei Negative auf drei Chromgelatinetafeln kopiert, die einzelnen Chromgelatinepositive nach der Entw. durch W. in verschiedene Farbstofflsgg. taucht u. die Positive übereinander legt. Das Verf. von Joly (**95**. I. 519) wird von dem Vf. erwähnt, aber nicht eingehend besprochen. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 400—4. 30/6. London Sektion [4/5.*].) Bodländer.

A. Harpf, *Schwefeldioxyd, Darstellung und Verbrauch desselben in Sulfitstofffabriken.* Die vom Vf. unter diesem Titel im Centralblatt für die österreichisch-ungarische Papierindustrie 1895 veröffentlichte längere Abhandlung war durch Lunge (**96**. I. 629 u. 982) besprochen und in verschiedenen Punkten an ihr ein lückenhaftes Studium der betreffenden Industrie bemerkt worden. Vf. bringt nun aus seiner Abhandlung zunächst hinsichtlich der Schwefelöfen den Nachweis, dafs Lunge's Bemerkungen durch Übersehen einer Anzahl vom Vf. gegebenen Citate u. Thatsachen veranlafst sind. Anschliefsend macht er auf den von Paschke und Kaestner, Freiberg i. S., gelieferten Schmelzofen aufmerksam, der bei nur 1,2 qm Brennfläche in 24 Stunden 200—500 kg S verbrennt, wobei nur 0,3—0,4% S zu SO_3 oxydiert werden. (Wird fortges.) (Dingl. Pol. J. **301**. 21—23.) Schmitz-Dumont.

Walter Hempel, *Über die Bestimmung der Verbrennungswärme der Heizmaterialien.* Kroeker (**96**. I. 1117) hatte gezeigt, dafs bei der Beurteilung des Heizwertes eines Brennmaterials für Dampfkessel und Feuerungsanlagen, wo die Gesamtverbrennungswärme desselben deshalb nie in Frage kommt, weil die gebildeten Gase mit einer über 100° liegenden Temperatur in den Schornstein entweichen, die Bestimmung der bei der Verbrennung ausgeschiedenen Gesamtwassermenge unbedingt nötig ist. Diese für die kalorimetrischen Heizwertbestimmungsverfahren wichtige Erkenntnis ist nicht neu, da die bekannte Formel von Dulong für die Berechnung des Heizeffektes aus den Ergebnissen der Elementaranalyse der Verminderung des Wärmeeffektes durch den Verdampfungsverlust des Gesamtwassergehaltes der Brennmaterialien Rechnung trägt. Für jeden gefundenen Gewichtsteil W. werden 600 Cal. in Abzug gebracht. Vf. hat in den meisten Fällen aufser der kalorimetrischen Heiz-

wertbestimmung bei Beurteilung von Brennmaterialien C, H, S, Koks, Asche u. W. bestimmt u. dadurch dem kalorimetrischen Wasserverdampfungsverlust Rech getragen. Wo man auf alle gewichtsanalytischen Bestimmungen verzichtet, was vielen Fällen für die Praxis völlig genügt, ist der KROEKER'sche Vorschlag, Wasserbestimmung mit der kalorimetrischen Heizwertbestimmung zu verbinden, d aus zweckmäfsig. Das Anbringen zweier Ventile hält Vf. für eine Verschlecht der App., da alle Ventile mit der Zeit undicht werden. Die Isolierung des d Poldrahtes bringt Verfasser bei seiner Bombe (**92.** II. 681) seit Jahren so an, KROEKER dieselbe vorschlägt. Vfs. App. wird von AUGUST KÜHNSCHERF u. S in Dresden aus einem Stück besten Flufseisens im Innern emailliert geliefert. alle Emaillen weiche, sehr hygroskopische Gläser sind, so ist es fraglich, ob die Oxydation der Bomben doch den Vorzug verdient; ganz einwandsfrei ist nur Pt, wenn auch emaillierte oder oxydierte Bomben für die Praxis völlig ausreich genaue Resultate liefern. — Fig. 32 giebt die Versuchsanordnung des Vfs. an.

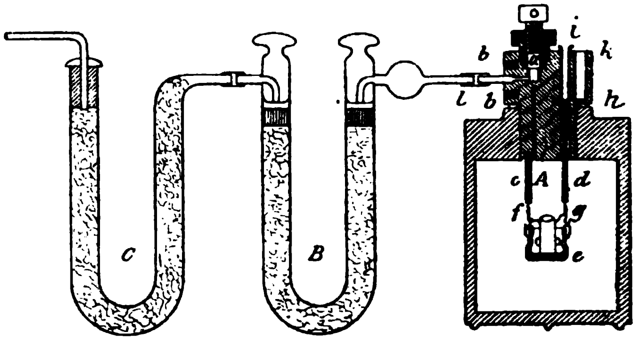


Fig. 32.

Schlufsstück der Bombe hat ein kurzes Cu-Rohrstück *l* zwischen den Schr löchern *b* eingelötet, bei *k* ist eine entsprechend weite Öffnung zur Einführung gewöhnlichen stabförmigen Thermometers eingebohrt. *B* ist ein mit Glashähnen schlossenes $CaCl_2$-Rohr, *C* ein Sicherheits-$CaCl_2$-Rohr, das nicht gewogen zu w braucht, sondern nur W. von der Wasserluftpumpe her abhält. Die wohl get nete Bombe wird im Exsikkator aufbewahrt und auf luftdichten Verschlufs gep Man verbrennt das Brennmaterial im Kalorimeter, setzt die $CaCl_2$-Röhren an erhitzt die Bombe direkt mit einer Flamme, bis das bei *k* eingesetzte Thermom etwas über 100° zeigt; *l* bleibt beim Einsetzen der Bombe mit einem Gummi verschlossen. Die Beleganalysen weisen scharfe Resultate auf.

Zur Kohlenanalyse ist aus einer grofsen Masse eine Mittelprobe von wenig 5 kg zu entnehmen. Diese Kohlen werden gewogen und auf einem grofsen B Papier liegend so lange in einem trockenen Raume liegen gelassen, bis bei wi holten Wägungen die Gewichtsabnahme in vier Stunden < 10 g ist. Der Gewi verlust entspricht der Grubenfeuchtigkeit. Hierauf wird die ganze Probe in d Kugelmühle staubfein gepulvert und das Pulver in luftdicht schliefsenden Flas aufbewahrt. (Z. Angew. Ch. **1896.** 350—52. Dresden. Anorgan. Lab. der T Hochschule.) HEFELMANN.

Patente.

J. **Raschen** u. J. **Brock**, Liverpool, *Verbesserungen in der Darstellung von Chlor und in der Behandlung von Nebenprodukten dieser Fabrikation.* Drei Äquivalente Chlornatrium werden mit einem Äquivalent Natriumnitrat u. einem Überschuſs von Schwefels. erhitzt. Es entweichen Nitrosylchlorid, Chlor und Chlorwasserstoff, die durch konz. Schwefels. und darauf durch W. geleitet werden. Es entsteht nitrose S., eine wss. Salzs. u. reines Chlor. Die nitrose S. wird mit Chlornatrium behandelt, wobei Nitrosylchlorid und Salzs. frei werden. Das Gasgemisch wird mit Wasserstoff oder mit Wassergas über erhitzten Platinasbest geleitet, nachdem der Luftsauerstoff über demselben durch ein indifferentes Gas verdrängt worden ist. Es bilden sich Chlorammonium u. Salzs. neben W. Das Chlorammonium kondensiert sich in einer über 100° erhitzten Kammer, während die durch Abkühlung des Gasgemisches gewonnene wss. Salzs. mit Salpeters. vermischt wird, wobei Nitrosylchlorid entsteht, das in der beschriebenen Weise wieder verwendet wird. (EP. 7287. 9/4. 95.; J. Soc. Chem. Ind. **15**. 274. 30/4.) Bodl.

J. **Raschen** und J. **Brock**, Liverpool, *Verbesserungen in der Darstellung von Ammoniak und seinen Salzen aus Stickstoffoxychloriden oder Stickoxyden.* Beim Leiten eines Gemisches von Nitrosylchlorid mit Wasserstoff im geringen Überschuſs über erhitzten Platinasbest erfolgt die Rk.:

$$NOCl + 6H = NH_4Cl + H_2O.$$

Der atmosphärische Sauerstoff muſs aus den Gefäſsen vorher durch Stickstoff oder Kohlens. verdrängt werden. Das Chlorammonium läſst man in einer auf über 100° erhitzten Kammer absetzen. Der Wasserstoff für die Operation wird durch Leiten von Wasserdampf über glühenden Koks gewonnen. Statt Nitrosylchlorid kann man Stickoxyde anwenden, wobei Ammoniak u. W. entstehen. (EP. 7288. 9/4. 95.; J. Soc. Chem. Ind. **15**. 274. 30/4.) Bodl.

J. W. **Swan**, Bromley, und J. A. **Kendall**, Streatham, *Verbesserungen in der Fabrikation von Cyaniden.* In einem Cylinder aus Nickel, Kobalt oder Schmiedeeisen wird ein Gemisch von Kolzkohle mit Wolfram oder Holzkohle, die mit Kaliumwolframat getränkt ist, erhitzt, während den Cylinder ein Strom von Stickstoff oder von Ammoniakgas passiert, und geschmolzenes Kaliumcarbonat in entgegengesetzter Richtung über die Holzkohle flieſst. Das entstandene Cyankalium soll teilweise abdestilliert, teilweise in gewissen Intervallen durch Auslaugen aus dem Cylinderinhalt gewonnen werden. Titan, Molybdän, Chrom, Mangan, Uran oder deren Verbb. können das Wolfram ersetzen. (EP. 3509. 18/2. 95.; J. Soc. Chem. Ind. **15**. 273. 30/4.) Bodländer.

J. **Mactear**, London, *Verbesserungen in der Extraktion von Edelmetallen (Gold und Silber) aus ihren Erzen oder Verbindungen.* Um die Extraktion zu beschleunigen und vollständiger zu machen, um Cyankalium zu ersparen und um die schädliche Einw. desselben auf die unedleren Metalle zu verhindern, setzt der Vf. dem Cyankalium 5—25% freie *Cyanursäure* oder ein Salz derselben zu oder stellt dasselbe in der Cyankaliumlsg. durch die Einw. von Hypochlorit oder Hypobromit her. (EP. 4004. 25/2. 95., J. Soc. Chem. Ind. **15**. 276. 30/4.) Bodl.

A. R. **Scott** und T. **Henderson**, Glasgow, *Verbesserungen in der Reinigung von Acetaten.* Lösungen von unreinem Natriumacetat werden durch Erhitzung mit Natriumhypochlorit entfärbt und geben nach der Abkühlung und Dekantation vom Unlöslichen sehr reine Krystalle. (EP. 6711. 2/4. 95.; J. Soc. Chem. Ind. **15**. 273. 30/4.) Bodl.

B. J. **Edwards**, Hackney, *Darstellung farbiger Photographien.* Es befinden sich in einer gewöhnlichen Kamera hinter einander zwei halbdurchsichtige Spiegel, die um 45° gegen die Lichtstrahlen geneigt sind. Von dem Licht, welches auf den ersten Spiegel fällt, wird ein Teil reflektiert und durch ein rotes Glas auf eine für Rot durchlässige Platte geworfen. Von dem durch den ersten Spiegel hindurchgegangenen

Licht wird ein Teil von dem zweiten Spiegel reflektiert und durch ein grünes G auf eine für Grün empfindliche Platte gebracht, während das auch durch den zwei Spiegel hindurchgegangene Licht auf eine für Blau empfindliche Platte gew wird. Durch geeignete Abmessung der reflektierten u. durchgelassenen Lichtmeng sowie der Färbung der Gläser ist es möglich, durch eine Aufnahme bei glei Expositionsdauer für alle drei Platten die passenden Negative zu erhalten. diesen werden drei Diapositive dargestellt, welche mit durchsichtigen Überzügen geeigneten Farben versehen, über einander gelegt und im durchfallenden Licht obachtet oder durch eine Laterne projiziert werden. Man kann für die Projekt eine Laterna magica anwenden, die ebenso eingerichtet ist, wie die Kamera. (3613. 19/2. 95.; J. Soc. Chem. Ind. **15**. 293. 30/4.) Bo

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Disazofarbstoffen aus alkylierter α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure.* Die in der Amidogruppe alkylierte α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfos. H liefert mit den Tetrazoderivaten Paradiamine (Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther in alk. Lsg. verbunden, außerordentlich grünstichige, blaue Farbstoffe, die ungeb Baumwolle direkt färben. Die Herstellung der Disazofarbstoffe erfolgt entweder der Weise, daſs 1 Mol. der Tetrazoverb. mit 2 Mol. der Alkylamidonaphtoldisul in alk. Lsg. zusammengebracht wird, oder daſs 1 Mol. der S. mit 1 Mol. Tetrazo zu einem Zwischenkörper vereinigt und dieser mit Aminen oder Phenolen verbun wird. Da der technische Wert der Derivate der Alkylamidonaphtoldisulfos. hau sächlich in ihrer grünblauen Nuance besteht, so kommen als zweite Kompone vor allem solche in Betracht, bei deren Anwendung blaue oder blauschwarze Fa stoffe entstehen, wie z. B. Amidonaphtoldisulfosäure H, Amidonaphtol-γ-sulfos α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, Dioxynaphtalinsulfosäure S. (Patentbl. **17**. 400. DRP. 86 22/2. 93.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Darstellung eines grünen bei färbenden Oxazinfarbstoffes.* Der in der Patentschrift Nr. 56 991 beschriebene bl Farbstoff, welcher erhalten wird durch Einw. von Anilin auf das Kondensationsp von Nitrosodimethylanilin und Tanninanilid und nachheriges Sulfurieren läſst leicht nitrieren. Das Mononitroderivat färbt chromierte Wolle in lebhaft gr echten Tönen an, welche die bis jetzt bekannten Echtgrün an Schönheit der N übertreffen. Durch Einführung von mehreren Nitrogruppen erhält man gelbstichig jedoch weniger lebhafte Nuancen. (Patentbl. **17**. 364. DRP 86 415. 22/10. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung di ziehender Azofarbstoffe mittels α_1-β_2-Dioxynaphtalin-β_4-sulfosäure.* Durch Erhi der in der Patentschrift Nr. 79 054 beschriebenen, als „Gelbsäure" bezeichneten oxynaphtalindisulfos. mit W. oder verd. Mineralss. auf höhere Temperaturen ents die α_1-β_2-Dioxynaphtalin-β_4-sulfos. Dieselbe eignet sich in gleicher Weise wie im Hauptpatent verwendete isomere S. vorzüglich zur Darstellung von sogen. dir ziehenden Baumwollfarbstoffen, welche neben hervorragender Klarheit noch d hohe Lichtechtheit und eine sehr groſse Verwandtschaft zur Baumwollfaser au zeichnet sind. Die letztere Eigenschaft ermöglicht insbesondere auch ihre Ver dung zur Herstellung sehr dunkler Nuancen. Das Verfahren zur Erzeugung di Farbstoffe ist im wesentlichen das gleiche, wie das im Hauptpatent beschrieb (Patentbl. **17**. 308. DRP. 86 100. 24/2. 95. — Zus.-Pat. zu 84 991. 12/2. 95.; vg C. **96**. I. 1040.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung Sulfosäuren der am Azinstickstoff alkylierten Eurhodine.* Alkyleurhodinsulfosäu welche im Naphtalinkern mindestens eine Sulfogruppe enthalten, entstehen, w man Phenyl-(tolyl)-α_1-naphtylamin-α_4-sulfos. mit Amidoazo-p-toluol (F. 118,5°) Ggw. eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels kondensiert, die erhaltene Eurhod monosulfos. durch Behandeln mit Sulfurierungsmitteln in eine leicht l. Disulfos überführt und diese durch Erhitzen mit Jodmethyl am Azinstickstoff alkyliert. D Farbstoffe färben Wolle rot und sind durch Lichtechtheit und gutes Egalisierve vermögen ausgezeichnet. (Patentbl. **17**. 309. DRP. 86 109. 14/4. 94.)

Schluſs der Redaktion: den 21. Juli 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 7. 12. August.

Organische Chemie.

F. Haber und **H. Samoylowicz**, *Über die Zersetzung von Hexan in der Hitze.* (Forts. von S. 237.) Es werden ausführlich die experimentellen Einzelheiten u. Berechnungen der verschiedenen Erhitzungsverss. gegeben. Folgende Resultate stellten sich heraus: Bei kurz andauerndem Erhitzen auf 518° bleibt Hexan unverändert. Bei 606° ist die Zers. des Hexans sehr erheblich. Als Hauptprodd. treten Olefine und Paraffine, als Nebenprodd. H und Bzl. auf. Die grofsen Mengen an Paraffinen u. Olefinen und die sehr geringe des H (aus etwa 61 g Hexan 0,32 g H gegenüber 36,5 g Olefinen; 11,4 g Paraffinen; 3 g Bzl., Spur Kohle und C_2H_2) weisen auf Sprengung der KW-stoffkette unter Wanderung eines H, wobei aus 1 Mol. Hexan 1 Mol. Olefin und 1 Mol. Paraffin entstehen. Unter den Paraffinen überwiegt volumetrisch und gravimetrisch CH_4 ganz bedeutend (mindestens 70%). Der Zerfall des Hexans besteht somit wesentlich in Absprengung eines endständigen CH_3 unter Bildung von Amylen und CH_4. Die verhältnismäfsig geringe Menge der flüssigen Olefine (6 g) neben bedeutender Menge gasförmiger (30,5 g) und das mittlere Molekulargewicht der letzteren = 39 ergeben, dafs Amylen sekundär teilweile in Äthylen und Propylen zerfällt. Hexan wird also teils nach $C_6H_{14} = CH_4 + C_5H_{10}$, teils nach $C_6H_{14} = CH_4 + C_2H_4 + C_3H_6$ zers. Acetylen, Kohle u. H rühren aus einer sehr untergeordneten Nebenreaktion her, deren Wesen noch unentschieden. Zwei weitere Verss., bei 730 u. 820° ausgeführt, ergaben das gleiche Zersetzungsbild. Auf Grund der leichteren Absorbierbarkeit von Propylen und Amylen u. der ziemlich schweren des Äthylens durch rauchende H_2SO_4 wurde in einem besonderen Vers., in welchem eine Schlange mit rauchender H_2SO_4 in den Gasstrom eingeschaltet war, der direkte Beweis für das Vorhandensein dieser drei Verbb. geführt. Bei den bisherigen Verss. war die Kohlenabscheidung äufserst gering, als jedoch Temperaturen von 1190 bis 1220° angewandt wurden, trat dieselbe so energisch ein, dafs die als Heizkörper dienenden 10 mm lichtweite, schmiedeeisernen Rohre sich bald verstopften. Teer kondensierte sich nicht aus den Zersetzungsprodd.; der gröfste Teil des Hexans war in seine Elemente aufgelöst worden; alle anderen Rkk. traten dem völligen Zerfall gegenüber bei diesen Temperaturen nur sehr untergeordnet auf. Neben H (65,2% des luftfreien Gases) trat in gröfserem Mafse als beständigster KW-stoff nur CH_4 (22,6%) auf; C_2H_2 liefs sich nur qualitativ als Spur nachweisen.

Es wurden schliefslich noch die bei den niedrigeren Temperaturen (bis 820°) erhaltenen Gase photometrisch untersucht. Das Resultat war: Eine Substanz, das Hexan, welche ein Ölgas liefert, das nach Kühlung auf —10° C. u. nach dem Waschen mit Paraffinöl von 0° noch 61,5—74,5 engl. Kerzen pro 5 Kubikfufs Konsum u. 186,5 bis 198 engl. Kerzen pro 1 kg Ausgangsmaterial besitzt, dabei als Teer 37—48% eines Gemenges von unverändertem Ausgangsmaterial mit Amylen giebt, ist unter die besten Vergasungsmaterialien für Ölgaserzeugung einzureihen. Dem Hexan und ähnlichen Materialien ist bisher ein zu niederer Wert als Vergasungsmaterial beigelegt worden, weil sie, in ungeeigneter Weise vergast, nur ein Gas mit 30% Olefinen lieferten, statt, wie hier als erreichbar nachgewiesen, mit 50%. (J. f. Gasbel. **39**. 435—38. 452 bis 455.)

SCHMITZ-DUMONT.

L. Bouveault, *Neue Methode zur Darstellung aromatischer Aldehyde.* Bei[m Er-]hitzen mit Anilin auf den K. desselben verwandeln sich die Glyoxylss. in Ph[enyl-]imidsäuren, welche dann in CO_2 und Phenylimide zerfallen:

$$R.COCO_2H + NH_2C_6H_5 = R.C(=N.C_6H_5)-CO_2H + H_2O,$$

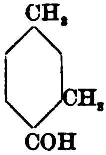
$$R-C(=N.C_6H_5)-CO_2H = CO_2 + R.CH{=}N.C_6H_5.$$

In Wirklichkeit finden beide Rkk. gleichzeitig statt, H_2O destilliert zugleich [mit] der Entw. von CO_2 über. Die sehr beständigen, unzers. destillierbaren Phenyli[mide] werden durch sd., verd. H_2SO_4 leicht gespalten:

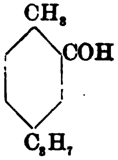
$$R.CH{=}NC_6H_5 + H_2O = R.COH + NH_2C_6H_5.$$

m-Xylylglyoxyls. giebt mit Anilin ein Phenylimid, K_{10}. 190°. Letzteres giebt [beim] Spalten mit H_2SO_4 einen nach bitteren Mandeln riechenden Aldehyd (Formel [I.]) K_{10}. 99°. Hydrazon, F. 114°. — Cymylglyoxylsäure bildet einen gleichzeitig [nach] bitteren Mandeln und nach Citronen riechenden Aldehyd, $C_{11}H_{14}O$ (II. oder [III.]) K_{10}. 120°. — Anisol führt zu einem Gemisch der beiden Glyoxylsäuren, in welch[er] das m-Derivat vorherrschend ist. Die durch Krystallisation gereinigte Anisoylcarb[onsäure] wird in Anisaldehyd verwandelt.

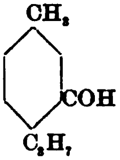
I.



II.

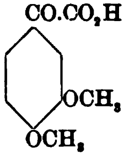


III.

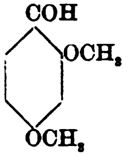


Veratrol liefert mit einer Ausbeute von 90% die Veratroylcarbons. (IV.); [das] entsprechende Phenylimid, K_{10}. 235°, wird leicht in Veratrumaldehyd oder Me[thyl-]vanillin verwandelt. — Aus Dimethylresorcin wird eine Glyoxyls., F. 106°, und [ein] öliges Phenylimid, K_{10}. 245°, erhalten. Der entsprechende, heliotropinartig riech[ende] Aldehyd (V.) hat F. 66°, K_{10}. 165°. — Dimethylhydrochinon wird leicht in den [ent-]sprechenden *Dimethylgentisinaldehyd* (VI.), Nadeln, F. 51°, K_{10}. 146°, verwandelt.

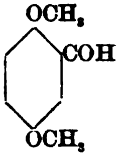
IV.



V.



VI.



(C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1543—45. [29/6.*].) Hess[e].

Charles Moureu, *Über zwei Isomere des Anethols.* Zur Darst. derselben w[urde] eine ähnliche Methode benutzt, die zur Gewinnung von Isafrol aus Piperonal (S. 994) gedient hatte. o-Methoxybenzaldehyd und m-Methoxybenzaldehyd wurden [mit] Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat erhitzt. Während der Rk. entwi[ckelt] sich CO_2, welche von der zuerst entstehenden Methyl-o-propiocumars., resp. Me[thyl-]m-propiocumars. herrührt und es entstehen *o-Propenylanisol (o-Anethol)*, D_0. 1,0[...] K. 220—223°, wird bei —23° nicht fest, hat ähnlichen Geruch wie Veratrol, und [...]

Propenylanisol (m-Anethol), D_0. 1,0013, K. 226—229°, wird bei —23° nicht fest, hat Geruch wie Elemiharz. Beide Verbb. absorbieren 1 Mol. Br. — Die entspr. Carbonsäuren lassen sich auch aus den Reaktionsprodd. gewinnen. Die *Methyl-o-propiocumarsäure* krystallisiert aus 80%igem A. in feinen, weifsen Nadeln, F. 107—108°, wl. in k. W., zl. in sd. W. — Die *Methyl-m-propiocumarsäure* krystallisiert in langen Nadeln, F. 92—93,5°, ll. in sd. W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 57—60. [6/7.*].) HESSE.

Alexandre Biétrix, *Untersuchungen über die Chlorierung der Gallussäure. Bildung von Dichlorgallussäure und Trichlorpyrogallol.* Beim Einleiten von Cl in die wss. Lsg. von Galluss. wird unter beständiger Entwickelung von CO_2 neben wenig Harz nur Oxals. gebildet. Bei Anwendung von Chlf. als Lösungsmittel wird *Dichlorgallussäure*, $C_6Cl_2(OH)_3CO_2H.2H_2O$, erhalten, F. 190° (zers.), sll. in A. und Ä., unl. in Chlf. und Bzl., wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid blau gefärbt; Kalkw. und Barytw. geben eine blaue in Rot übergehende Färbung. Im Chlf. bleibt *Trichlorpyrogallol*, $C_6Cl_3(OH)_3.3H_2O$, gelöst, F. 178°, l. in A. u. Ä., wl. in sd. Chlf. und Bzl. Beim Kochen des Trichlorpyrogallols mit Essigsäureanhydrid bildet sich das Triacetylprod., $C_6Cl_3(OC_2H_3O)_3$, F. 125°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1545—48. [29/6.*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 904—7. [20/7.*]; Lyon. Medizin. Fakultät. Lab. v. CAZENEUVE.) HESSE.

Erwin Rupp, *Über die perhalogenierten Phtalsäuren und das Hexajodbenzol.* Da die Tetrachlorphtals. ausnahmsweise schon in der Kälte einen Ester bildet, hat Vf. auf Veranlassung von **V. Meyer** die perhalogenierten Tere- und Isophtalsäuren untersucht. Dieselben geben keine Ester. Die Tetrajod-o-phtalsäure dagegen liefert der gechlorten S. entsprechend Ester. — *Tetrabromterephtalsäure*, aus Tetrabrom-p-xylol durch Oxydation mit HNO_3 und $KMnO_4$ gewonnen, feine Nadeln, F. ca. 300°, l. in A., Ä., Eg., fast unl. in W. und Bzl. Die S. wurde auch nach dem JUVALTA'schen Halogenierungsverfahren (FRIEDLÄNDER, Teerfabrikation, **2**. 93) neben niedriger bromierten SS. erhalten, von denen sie durch Esterifizieren getrennt wurde. — *Tetrachlorterephtalsäure*. Diese S. wurde einerseits durch Überführen von Xylol in Tetrachlorxylol, farblose Nadeln, F. 218°, ll. in Ä., Bzl., h. A. u. Eg., u. Oxydation desselben mit HNO_3 + $KMnO_4$ (Rohr, 180°), zuerst zu Tetrachlor-p-toluylsäure, F. 212°, und dann mit alk. $KMnO_4$ zu Tetrachlorterephtals., farblose Prismen, F. 279—281°, l. in A., Eg., Ä., unl. in k. W., andererseits durch Chlorieren (JUVALTA) von Terephtals. neben niedriger chlorierten SS. erhalten. — *Tetrajodterephtalsäure*, farblose Prismen, F. 315—320°, ll. in A., wl. in Eg., Ä., Bzl. und sd. W. — *Hexajodbenzol*, rotbraune Nadeln, F. 340—350°.

Tetrabromisophtalsäure, farblose Nadeln, F. 288—292°, l. in Ä., Eg., Methylalkohol. — *Tetrachlorisophtalsäure*, farblose Nadeln, F. 267—269°, ll. in A., Methylalkohol, wl. in Ä. und Eg., fast unl. in W. und Bzl. — *Tetrajodisophtalsäure*, gelbe Prismen, F. 308—312°, wl. in Ä., Eg., sd. W., l. in Methylalkohol. — *Tetrabrom-o-phtalsäure*, wird sehr leicht nach JUVALTA zunächst als Anhydrid erhalten, giebt Monomethylester, seideglänzende Schuppen, F. 267°, ll. in Bzl., Ä., A. und Methylalkohol. — *Tetrajodphtalsäureanhydrid*, citronengelbe Nadeln (Eg.), F. 320—325°. — *Tetrajodphtalsäure*, derbe Nadeln, F. 324—327°, giebt beim Esterifizieren Monomethylester (81,9%), gelbe Schuppen, F. 289°, ll. in A., Ä., Bzl., neben sehr wenig neutralem Ester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1625—34. 13/7. [13/6.] Heidelberg. Univ.-Laboratorium.) HESSE.

L. Bouveault, *Einwirkung von Hydrazin auf aromatische Glyoxylsäuren.* Um die Zers. der Glyoxylss. in Aldehyd und CO_2 regelmäfsiger zu gestalten, wurde die CO-Gruppe in eine beständigere Gruppe verwandelt. Bei Verwendung der Oxime tritt ein Verlust von H_2O ein, und an Stelle des Aldoxims gewinnt man das entsprechende Säurenitril:

$$R-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CO_2H = R.CN + H_2O + CO_2.$$

Durch Einw. von Hydrazinsulfat werden kryst. Verbb. mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten, welche der allgemeinen Formel:

$$R-\underset{\underset{COOH}{|}}{C}=N-N=\underset{\underset{COOH}{|}}{C}-R + H_2O$$

entsprechen. Bei 150° verlieren diese SS. das Krystallwasser, bei etwas höherer Temperatur CO_2. Die Zers. ist bei 180—200° vollkommen:

$$R.\underset{\underset{COOH}{|}}{C}=N-N=\underset{\underset{COOH}{|}}{C}-R = 2CO_2 + R.CH=N-N=CH-R.$$

Die so erhaltenen Hydrazone sind gelb gefärbte, kryst. Verbb. Diejenigen, welche sich von den einfachen, aromatischen KW-stoffen ableiten, sind im Vakuum unzers. destillierbar, bei gewöhnlichem Druck zers. sie sich in N und substituierte Stilbene. Beim Erhitzen der Hydrazone mit 15%iger H_2SO_4 auf 140—150° (Rohr) entstehen in schlechter Ausbeute die Aldehyde. Phenylglyoxyls. giebt ein Hydrazon, F. 179°, p-Kresylglyoxyls. ein Hydrazon, F. 200°, aus welchem bei der Zers. das *p-Toluylaldehydhydrazon*, F. 154°, gewonnen wurde, welches sich bei der Dest. leicht in N und p-Dimethylstilben, weiſse Blättchen, F. 176—177°, spaltete. — Aus dem Hydrazon der Anisoylglyoxyls. wurde neben dem *Anisaldehydhydrazon*, F. 168°, unl. in Ä., ein in Ä. l., isomeres Hydrazon, F. 152° (*m-Methoxybenzaldehydhydrazon*), erhalten. — *Veratroylglyoxylsäurehydrazon* hat F. 184°, das Hydrazon des Veratrumaldehyds F. 190°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1491—93. [22/6.*].) HESSE.

Gust. Komppa, *Versuche zur synthetischen Darstellung der Camphoronsäure und ihrer Abkömmlinge. (1. Mitteilung.)* Zur Gewinnung der Camphorons. (BREDT) gedachte Vf. durch Einw. von Natriummalonsäureester auf Bromtrimethylbernsteinsäureester einen Ester darzustellen, welcher durch Abspaltung von CO_2 und Verseifen die Camphorons. bilden mufste. Da die Darst. der Bromtrimethylbernsteins. Schwierigkeiten bot, mufste erst die entsprechende Oxys. gewonnen werden, deren Darst. wegen ihres Vorkommens unter den Oxydationsprodd. des Pinens (TIEMANN und SEMMLER, **95**. II. 119. 787) Interesse hat:

A. Bergroth u. **Gust. Komppa**, *Über Oxytrimethylbernsteinsäure*, $\begin{matrix}(CH_3)_2.C.COOH\\ {}^{CH_3}_{HO}\!>\!C.COOH.\end{matrix}$

Diese S. wird durch Anlagerung von naszierender Blaus. an Dimethylacetessigester u. Verseifen des entstehenden Oxynitrils mit konz. HCl erhalten, rhomb. Krystalle (Essigäther + Ligroin) von wechselndem F., 155—156° u. 158—159°, je nach Erhitzen. Identifizierung mit der S. von TIEMANN (l. c.) u. KACHLER wäre sehr interessant. Die Oxytrimethylbernsteins. ist ll. in W., A., h. Essigäther, schwerer l. in Ä., swl. in Bzl., unl. in Lg. Vf. beschreibt eine Reihe von Fällungen, welche mit verschiedenen Metallsalzen erhalten werden. Mit Acetylchlorid entsteht aus der Säure ein acetyliertes Anhydrid, flache Nadeln, F. 68°, welches beim Behandeln mit p-Toluidin eine Tolils. bildet, die beim Erhitzen in das Acetylderivat des p-Tolils (s. u.), F. 131°, übergeht. Als Nebenprod. bei der Acetylierung wird ein Körper, F. 142°, gewonnen, dessen Zus. noch nicht festgestellt ist. — *Anil der Oxytrimethylbernsteinsäure*, $C_{13}H_{15}NO_3$, aus der Oxys. und Anilin dargestellt, F. 145°, unl. in W. und Lg. — *p-Tolil der Oxytrimethylbernsteinsäure*, Nadeln, F. 185°, geht mit Acetylchlorid in ein acetyliertes p-Tolil, F. 131°, wl. in k. A., zll. in h. A., über. Die beiden letzten Verbb. sind

zur Identifizierung der Oxytrimethylbernsteins. besonders geeignet. — Beim Esterifizieren mit HCl und A. nach E. FISCHER wurde schlechte Ausbeute erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1619—25. 13/7. [1/6.] Helsingfors. Polytechnikum.) HESSE.

Guerbet und **A. Béhal**, *Über die Konstitution der inaktiven Campholensäure.* Die von den Vff. angenommene Konstitution der Campholens. (vgl. **95**. I. 49. 50. 1145) steht im Widerspruch mit den Oxydationsergebnissen. Vff. haben daher zur weiteren Bestätigung ihrer Annahme das von EINHORN und WILLSTÄTTER (**94**. II. 365) benutzte Verf. auf die Campholens. ausgedehnt und durch Erhitzen derselben mit Brom die S. $C_{10}H_{10}O_2$, F. 106°, K. 300—302°, erhalten. — Amid, F. 183°. — Die Eigenschaften dieser S. decken sich mit denjenigen der *Dimethyl-1.3-phenethylsäure-4*, welche von den Vff. nach den bekannten Methoden dargestellt u. mit obiger S. verglichen wurde. Die Campholens. wäre also hiernach eine *Tetrahydrodimethyl-1.3-phenethylsäure-4* (vergl. **95**. I. 49. 50), und nur die Stellung der Äthylenbindung wäre ungewiſs. — Es wäre möglich, daſs Campholen und Campholens. nicht denselben Ring enthielten. Dieses kann aber nicht der Fall sein, da bei der Oxydation des Campholens mit HNO_3 als Hauptprod. asymmetrische Dimethylbernsteinsäure erhalten wurde. Vff. nehmen daher an, daſs bei der Oxydation eine molekulare Umlagerung stattgefunden habe, und führen eine Reihe von Beispielen an, wo eine solche bei Oxydationsverss. angenommen werden muſs. Beim Campholen und bei der Campholensäure kann man annehmen, daſs infolge der doppelten Bindung eine Pinakon- und dann infolge von Dehydratisierung eine Pinakolinbildung eintritt, wodurch bei der Oxydation eine Wanderung einer Methylgruppe erfolgen würde. Läſst man die durch Oxydation erhaltenen Resultate unbeachtet, so wird die aus den Versuchen der Vff. folgende von BOUVEAULT vorgeschlagene Campherformel alle Thatsachen gut erklären. Eine definitive Lösung der Frage wird indes nur durch Synthese zu erbringen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1493—96. [22/6.*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 884. 20/6.) HESSE.

J. Minguin, *Krystallographische Eigenschaften des Benzyliden-, Methyl- und Äthylsalicyliden- und Anisalcamphers.* Auf Veranlassung von HALLER hat Vf. die krystallographischen Eigenschaften verschiedener Verbb. der Campherreihe bestimmt. *Rechts-Benzylidencampher*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}CH.C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$, orthorhombische Prismen von 111° 45′, bei welchen b : h = 1000 : 801,6 ist. Die beobachteten Flächen sind m p g^3 a^1 $b^{1/2}$ e^1 e^2 $e^{1/2}$. Die Flächen $b^{1/2}$ sind im allgemeinen wenig entwickelt. Manchmal sind e^1 und a^1 hinreichend weit ausgebildet, um p und m verschwinden zu lassen. Die Ausbildung ist derart, daſs der Krystall fast geometrisch-regulär ist. Hemiëdrische Flächen wurden nicht beobachtet. — *Links-Benzylidencampher* ist mit dem vorigen vollkommen identisch. — *Racemischer Benzylidencampher* kryst. anders, als die aktiven Verbb. Klinorhombische Prismen von 119° 10′, die allgemeinste Form ist p m h^1 b^1 d^1, b : h = 1000 : 996,7. Die Fläche p ist sehr entwickelt. — *Anisalcampher*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}CH.C_6H_4OCH_3\\ |\\ CO\end{matrix}$, orthorhombische Prismen von 114° 15′, b : h = 1000 : 297,4. — *Methylsalicylidencampher*, die o-isomere Verb. des vorhergehenden Prod., kryst. in monoklinen Prismen von 93° 10′, b : h = 1000 : 852,9. Der Krystall ist ziemlich geometrisch-regulär. *Äthylsalicylidencampher*, monokline Prismen von 103° 8′, b : h = 1000 : 879,6, Tafeln von geringer Dicke. — Die Substitution mehr oder weniger komplexer Radikale in der CH_2-Gruppe des Camphers erniedrigt also die Symmetrie, denn Campher krystallisiert hexagonal. Dieses wurde von CAZENEUVE und MOREL bereits bei den mono- und dihalogenisierten Derivaten festgestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1548—50. [29/6.*] Nancy. Fakultät der Wiss. Labor. von HALLER.) HESSE.

L. Rousset, *Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Vf. hat diese von BOUVEAULT auf aromatische KW-stoffe angewandte Rk. auf Naphtalin ausgedehnt. Bei Zusatz von Äthyloxalylchlorid zu einer Lsg. von Naphtalin in CS_2, in welcher Lsg. $AlCl_3$ suspendiert ist, erhält man in einer Ausbeute von 50% ein Gemisch der Naphtylglyoxylsäureäthylester, K_{10}. 200 bis 210°. Dieses Gemisch, eine ölige Fl., wird in alkoh. Lsg. mit Pikrinsäure behandelt, man erhält dann ein kryst. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 77°, aus welchem durch Verseifen mit Na_2CO_3 der *α-Naphtylglyoxylsäureäthylester*, wenig gefärbte Fl., D°. 1,19, K_{23}. 213—215°, gewonnen wird. Mit wss. NaOH entsteht aus diesem Ester die *α-Naphtylglyoxylsäure*, $C_{10}H_7COCO_2H$, schöne Krystalle (aus Benzol), F. 95—100°, welche nach dem Trocknen zur Befreiung von Krystallbenzol bei 107—108° schm. — Oxim, F. 193—195°, zers. sich bei der Dest. im Vakuum nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7C{<}^{NOH}_{COOH} = H_2O + CO_2 + C_{10}H_7CN,$$

wobei sich das α-Naphtonitril, F. 34°, K_{20}. 170—175°, bildet. Das Nitril giebt ein Pikrat, F. 97°.

Aus der alkoh. Lsg., welche bei Darst. des obigen Pikrats gewonnen wird, wird nach der Zers. mit Na_2CO_3 der *β-Naphtylglyoxylsäureäthylester*, D°. 1,18, K_{20}. 212 bis 215°, erhalten, welcher beim Verseifen die entsprechende S. giebt. — Beide SS. bilden beim Erhitzen mit Anilin Phenylimide, welche beim Kochen mit verd. H_2SO_4 die entsprechenden Aldehyde liefern, welche von anderer Seite dargestellt und beschrieben worden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 60—62. [6/7.*] Lyon. Lab. von BARBIER.) HESSE.

Physiologische Chemie.

J. Grüss, *Beiträge zur Physiologie der Keimung.* Vf. stellte neuerdings Unterss. an über die Bewegung der Fermente im Pflanzenkörper. Es gelang ihm, diese Bewegung von Zelle zu Zelle unter gewissen Bedingungen mit Sicherheit nachzuweisen. Neben anderen bekannten Methoden, die diastatischen Enzyme im pflanzlichen Gewebe zu erkennen, bediente sich Vf. einer neuen, auf einer mikrochemischen Rk. beruhenden Methode: Das zu untersuchende Objekt wird 10—15 Minuten in eine frisch bereitete, hellbraune Lsg. von Guajak in absol. A. gelegt; nach dem Herausnehmen wird der A. durch Abdunsten entfernt und die trockene Oberfläche mittels eines Pinsels mit H_2O_2 befeuchtet, worauf in den Zellen, wo diastatische Fermente zugegen sind, ein prächtig blauer Nd. entsteht. Von der Oberfläche des so behandelten Objekts wird ein dünner Schnitt genommen. Da durch das über die Schnittfläche gleitende Messer der Diastase enthaltende Zellsaft leicht auf eine sonst fermentfreie Stelle übertragen wird, spült man die Schnittfläche besser ab und betupft dann mit Fliefspapier, um erst danach das Objekt in die Guajaklsg. zu bringen. — Die alkoh. Guajaklsg. dringt in das Gewebe ein und fällt die gel. Diastase. — Der Nd. ist mit der Guajaklsg. durchtränkt, so daſs nach der Abdunstung des A. in der Zelle ein inniges Gemenge von gefällter Diastase mit fein verteiltem Guajakharz vorliegt. Letzteres wird durch eindringendes H_2O_2 blau gefärbt; wenn viel Diastase vorhanden ist, blauschwarz; wenn wenig vorhanden ist, blaugrün. Es wird einerseits H_2O_2 gespalten u. andererseits der abgespaltene O auf das Guajak übertragen. Beide Thätigkeiten fallen nicht zusammen. Erstere Eigenschaft soll allen lebenden Zellen zukommen, sowie vielen Stoffen, welche der Zelle entstammen. Der abgespaltene O wird nur von Enzymen und gewissen ihnen nahestehenden Eiweiſsstoffen auf Guajak übertragen. Vf. erhält mit der mikrochemischen Guajakwasserstoffsuperoxydrk. im allgemeinen gute Resultate; er hält dieselben jedoch nur in dem Falle für zuverlässig,

wenn sie sich mit den nach anderen Methoden auszuführenden Kontrollversuchen in Übereinstimmung befinden. Als Störung, welche bei der beschriebenen Rk. auftritt, nennt Vf. zunächst die Störung durch Sauerstoffüberträger. Es sind das gewisse Eiweifskörper, welche die Fähigkeit haben, den O der Luft auf ein vorhandenes Chromogen zu übertragen. Die Unterss. über diese Körper sind noch nicht abgeschlossen. Die Eigenschaft, den O der Luft auf Guajak zu übertragen, wird durch Erhitzung der betreffenden Objekte auf 80° oder Einlegen in absol. A. über 24 Stdn. beseitigt. — Eine weitere Störung erfährt die fragliche Rk. durch die Ggw. von Gerbstoffen. Die Bläuung tritt dann entweder gar nicht oder nur in geringem Mafse ein, und zwar mehr als ein schwaches, bald wieder verschwindendes Blaugrün. Zur Entfernung der Gerbstoffe behandelt man das Gewebe genügend lange mit A. und Ä., bevor man zur Guajakmethode schreitet. — Endlich stören häufig gewisse Eiweifskörper, welche reduzierend wirken. Die Fermente vermögen H_2O_2 zu zerlegen und den abgespaltenen O auf das Guajak zu übertragen; momentan entsteht eine lebhafte Blaufärbung, indessen die anwesenden Eiweifskörper nehmen begierig den O auf und reduzieren das oxydierte Guajak. Oft ist es in diesem Falle angebracht, das mit Guajak imprägnierte Objekt eine Zeitlang in H_2O_2 liegen zu lassen, um die Affinität jener Eiweifskörper zu O durch Sättigung derselben für die Guajakrk. unschädlich zu machen. — Von den bis jetzt unterschiedenen vier Diastasearten erkennt Vf. die Translokationsdiastase, die Sekretionsdiastase und die Glucase als drei nach ihrer Wirkungsweise voneinander verschiedene Arten an; die Cytase erachtet Vf. als fraglich. — Über die Wirkung der Diastase bei Ggw. von Fremdstoffen stellte Vf. eine Reihe von Verss. an. Der Einflufs des Gipses wurde in sechs Verss. dahin festgestellt, dafs derselbe eine hemmende Wirkung ausübt. Der Grad der Hemmung war je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Die Resultate der sonstigen Verss. über Keimungsvorgänge bei den verschiedensten Samen fafst Vf. folgendermafsen zusammen: Bei der Keimung entstehen zweifellos in den Endospermzellen Fermente. Aufserdem werden solche in gewissen Fällen vom Scutellum secerniert. Die Frage nach dem Zwecke dieser Secernierung kann bis jetzt nur vermutungsweise beantwortet werden. Die in den Endospermzellen erzeugten Fermente führen die Stärke in Maltose und Isomaltose über, welche durch die vom Schildchen secernierten Fermente weiter in Dextrose gespalten werden. Doch können die letzteren auch nebenher beim Abbau der Stärke mithelfen. Diese Thätigkeit würde eine Nebenfunktion der Sekrete sein. Dafs Mangel an l. Kohlehydraten die Absonderung anregt, ist sehr wahrscheinlich; ob aber die Anwesenheit derselben diese Thätigkeit zum Stillstand bringt, ist noch fraglich. Die Aleuronschicht kann zwar auch Fermente absondern, was jedoch eine nebensächliche Bedeutung hat, vielleicht ausgenommen beim Mais, wo aus ihr sowohl wie aus den Pallisadenzellen möglicherweise die Glucase secerniert wird. Bei der Keimung nimmt die Fermentmenge im gesamten Endosperm beständig zu. Durch die Anhäufung der Inversionsprodd. wird die Fermenteinwirkung auf die Reservestoffe herabgesetzt. — Zum Schlufs bespricht Vf. die Einw. der Diastase auf verschiedene Cellulosen. (Landw. Jahrbb. **25**. 385—448. Berlin.) HAEFCKE.

N. Kromer, *Über die Veränderungen des Blutfarbstoffes durch Schwefelkohlenstoff.* Vf. findet die Angaben WESTBERG's (Inaug.-Diss. Dorpat 1891), dafs durch Schwefelkohlenstoff aus dem Hämoglobin des Blutes Methämoglobin gebildet werde, nicht bestätigt. Die Todesursache bei der Schwefelkohlenstoffvergiftung besteht demnach in einer Lähmung des Respirationszentrums. (VIRCHOW's Arch. **145**. 188 bis 190. Jurjew.) SIEGFRIED.

Hermann Strauss, *Über das Verhalten der Blutalkaleszenz des Menschen unter einigen physiologischen und pathologischen Bedingungen.* Der mittlere Alkaleszenzwert nach der LÖWY'schen Methode (**94**. I. 174) bestimmt, betrug für den gesunden,

bezw. relativ gesunden Erwachsenen ca. 300—325 mg NaOH auf 100 ccm Blut. höhung dieses Mittelwertes und Erniedrigungen desselben kommen bei verschied Individuen vor, ohne daſs dies eine besondere pathologische Bedeutung h Schwankungen von 75 mg nach oben oder unten liegen innerhalb der physiologi Breite, doch zeichnen sich einzelne Individuen durch abnorm hohen oder nied Alkaleszenzgrad des Blutes aus; solche abnorm hohe Zahlen lagen über 400, nie unter 250 mg. Bei dem gleichen Individuum kamen während der verschiedenen T zeiten im allgemeinen keine groſsen Differenzen vor, nur ausnahmsweise lieſs eine solche beobachten. Vor allem zeigte die Magenverdauung 3 Stdn. nach nahme einer RIEGEL'schen Probemahlzeit in der Regel keine groſse Änderung Alkaleszenz, jedoch deuten die Verss. an Hunden darauf hin, daſs gerade in frühen Stadien der Verdauung die Möglichkeit der Alkaleszenzerhöhung gegeben kann. An zwei aufeinander folgenden Tagen scheint im allgemeinen beim gle Individuum ebenfalls Konstanz der Blutalkaleszenz zu bestehen, doch auch hier Ausnahmen zu verzeichnen, da die Differenz des Minimal- und Maximalwertes einzelnen Fällen die Zahl 100 mg erreichte. Da bei verschiedenen Individuen dersel Spezies Werte vorkommen können, die sich um 150 und in seltenen Fällen um mehr unterscheiden, ohne daſs an dem betreffenden Individuum Störungen des gemeinbefindens wahrnehmbar sind, so bezeichnet es Vf. auf Grund seiner B achtungen als Regel, daſs das Einzelindividuum zu verschiedenen Zeiten gerin Schwankungen der Blutalkaleszenz zeigt, als die Differenz beträgt, die man bei schiedenen Individuen derselben Art beobachten kann.

Bei Magenkranken trat kein durchgreifender Unterschied zu Tage, je nach es sich um Patienten mit Sub- oder Hyperacidität handelte.

Bei fiebernden Kranken wurden in einer Reihe von Fällen normale Werte die Blutalkaleszenz, in anderen Fällen deutliche Erhöhung und wieder in and abnorme Verminderung derselben gefunden. In vier Fällen war die Alkaleszenz während der Fieberzeit sehr wesentlich erhöht und fiel in der fieberfreien Zeit die normale Breite herab. Bei bösartigen Neubildungen kamen neben den von früh Beobachtern mit anderen Methoden festgestellten subnormalen Werten auch norm und übernormale vor. Bei Blutkrankheiten wurden sowohl normale, wie übernorm Alkaleszenzwerte gefunden. (Z. klin. Med. **30**. 317—38. III. med. klin. kgl. Char

PROSKAUER.

L. Caro, *Über Leukocytose und Blutalkaleszenz.* Nach Injektion von Sper Tuberkulin, Philocarpin traten geringe und vorübergehende Schwankungen in Blutalkaleszenz auf (nach LÖWY's Verf. bestimmt, **94**. I. 174), meist im Sinne e kurzdauernden Erhöhung und nachfolgenden Verminderung. Diese Schwankung sind zu kurzdauernd u. auch zu unsicher, als daſs sie therapeutisch verwertet w können. — Ferner konnte Vf. eine feste Beziehung zwischen Alkaleszenz des Bl und Zahl der weiſsen Blutkörperchen, wie sie von LÖWY und RICHTER für Kaninchen behauptet werden, beim Menschen nicht feststellen. (Z. klin. Med. 339—49. I. med. Klin. Berlin.)

PROSKAUER.

Lassar-Cohn, *Notiz über die Bildung des Cholalsäureesters.* Den Grund, wa VAHLEN (**96**. I. 257) beim Kochen reiner Cholals. mit A. nicht den Ester der S halten hat, giebt Vf. in dem Fehlen von Salzs. an. Bei den Mitteilungen des (**92**. I. 673) handelt es sich um die Darst. des Esters aus der rohen S., welcher der Fällung her etwas Salzs. anhaftet. Wird die rohe S. mit etwas Ammoniak rieben, so findet beim Kochen mit A. keine Veresterung statt, da in diesem F die Salzs. neutralisiert ist. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 196. Mai. Königsberg i. P

SIEGFRIED.

A. Kossel, *Über die basischen Stoffe des Zellkerns.* (Ztschr. Physiol. Chem. **22.** ⊢88. — C. **96.** II. 102.) Arendt.

F. Blum, *Über eine neue Klasse von Verbindungen der Eiweifskörper.* Durch ıw. von Formol, der 40%ig. wss. Lsg. von Formaldehyd, auf Eieralbumin und ımalbumin entstehen Eiweifsderivate, die alle Eiweifsrkk. geben, jedoch nicht beim , der Lsgg. gerinnen. Auch nach dem Eindampfen der Lsgg. auf dem Wasserle bleiben die Eiweifskörper, die Vf. *Protogen* nennt, in W. l. Aus den wss. Lsgg. rden sie durch Mineralss. und Essigs. gefällt. Konz. Natronlauge läfst die Lsg. einer gelatinösen M. erstarren, die auf geringen Zusatz von W. wieder zerfliefst. erschüssige Mineralsäuren lösen den anfangs entstandenen Nd. wieder auf. Nach chen mit Salzs. färbt sich die Protogenlsg. rosa und reduziert Fehling'sche Lsg.
Vf. glaubt, dafs eine neue Eiweifsklasse vorliegt, welche durch eine Kondenion des Eiweifses mit Formaldehyd entsteht. (Ztschr. Physiol. Chem. **22.** 127—31. !. [2/4.] Frankfurt a. M.) Siegfried.

Rudolf Cohn, *Über eine quantitative Eiweifsspaltung durch Salzsäure. I. Mitlung. Auffindung eines Pyridinderivates.* Amyloid, aus zwei stark amyloidhaltigen nschlichen Milzen dargestellt, lieferte bei der Zers. mit Salzs. kein Glucosamin. shalb ist es nicht, wie Krawkow behauptet hat (**92.** I. 593), identisch mit Chitin. nter den Spaltungsprodd. durch Salzs. wurde gefunden: Tyrosin, Leucin und eine ., welche ein gut krystallisierendes Kupfersalz lieferte, dessen Analysen jedoch zu iner Formel führten. Da zu neuer Darst. kein Amyloid zur Verfügung war, wurde e S. unter den Spaltungsprodd. des Caseïns gesucht. Hierbei machte auch Vf. e Erfahrung, dafs Caseïn aufserordentlich schwer zu entfetten ist. 1000 g Caseïn urden mit 3000 ccm reiner, rauchender Salzs. 5 Stdn. am Rückflufskühler gekocht. urch vorgelegtes Barytwasser konnte Kohlensäure nachgewiesen werden, wenn auch hr geringe Mengen, welche Vf. als Spaltungsprod. des Caseïns durch Salzsäure anht. Auch wurde als Destillat eine Substanz erhalten, welche die Jodoformprobe b. Das Reaktionsgemisch wurde nach Hlasiwetz und Habermann mit Kupferydul behandelt, filtriert, ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff tkupfert. Beim Einengen desselben schieden sich 29 g Krystalle aus (A.). Durch skochen des Kupfernd. mit etwas ammoniakhaltigem W. wurden noch 6 g derlben Krystalle erhalten (A_1). Beim weiteren Einengen des Filtrates wurden 130 g rystalle (B) und 67 g (B_1) und B_2 erhalten. Aus dem Filtrat wurde durch A. ein l (C) abgeschieden. Aus B_2 wurde durch Lösen in W. ein Anteil 1,5 g wl. Subnz (D) getrennt. Beim Eindampfen des Filtrates von D schieden sich Krystalle B_3) im Gewicht von 54 g aus. Aus deren Mutterlaugen fällte A. ein Öl C_1.
Aus C + C_1, in W. gel., wurde durch A. C_2, ein Öl, gefällt. Aus den alkoh. lutterlaugen schieden sich beim Eindampfen 0,5 g von D ab. Durch Eindampfen es Filtrates hiervon und Behandeln des erhaltenen krystallinischen Breies mit A. urden 60 g kugeliger Krystalle B_4 erhalten.
Aus dem Filtrate von diesem wurden noch von D 1,5 g gewonnen. Es hinterlieb beim Eindampfen des neuen Filtrates ein Rückstand E, im Gewichte von 244 g. us C_2 wurde durch Lösen in W., Fällen mit A. 180 g C_3, das im Exsikkator krystallinisch erstarrte und durch Verdampfen des wss. A. 109 g E_1 gewonnen. In umma findet Vf. aus den 1000 g Caseïn 916,75 g Spaltungsfraktionen und sieht eshalb diese Spaltung als eine quantitative an. Aus A + A_1 wurde Tyrosin durch mkrystallisieren mit Tierkohle dargestellt. Vf. giebt die Menge des aus Caseïn thaltenen Tyrosins zu über 3,5% des angewandten Caseïns (fettfrei berechnet) und le aus 150 g reinen Peptons zu 4,5 g an. Dem *Tyrosin* kommt der *F. 295°* und icht, wie Beilstein angiebt, 235° zu.
B, B_1, B_2 und B_4 bestanden in der Hauptsache aus Leucin. Aus D wurde eine

Substanz von der Zus. C_5H_7NO isoliert, die aus 96%ig. A. in verfilzten Nadeln F. 296° krystallisierte. Sie ist in W. swl., in absol. A. unl., sublimiert leicht, neutral. In heifser Salpeters. und konz. Schwefels. ist sie unverändert l. Sie als Pyridinderivat aufgefafst, da 1 g der fast reinen Substanz beim Glühen mit staub im Wasserstoffstrome ca. zwei Tropfen eines Destillates lieferte, welches Vf. reines Pyridin war. In der öligen Fällung C_2 wurde Asparagins. u. Glut sowie eine S., welche ein Kupfersalz, $C_7H_{16}N_2O_8Cu + H_2O$, bildet, nachgew (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 153—75. 7/7. [29/4.] Königsberg i. Pr. Lab. f. Pha u. med. Chemie.) SIEGFRI

A. Kossel, *Über die Bildung von Thymin aus Fischsperma.* SCHMIEDE hat bei Bearbeitung des Nachlasses von MIESCHER (S. 101) mitgeteilt, dafs Nu aus Lachssperma ein Spaltungsprod. von der Zus. $C_5H_6N_2O_2$ liefert, das als licherweise identisch mit dem Thymin angesprochen und als Nucleosin bezei wurde. Vf. zeigt nun, dafs das Sperma des Störs bei der Spaltung mit verdü Schwefels. Thymin giebt. Nucleosin ist also identisch mit Thymin. (Ztschr. Phy Chem. **22**. 188—90. 7/7. Marburg.) SIEGFRI

S. G. Hedin, *Zur Kenntnis der Spaltungsprodukte der Proteïnkörper.* Wir der Lsg. der Basen, welche aus dem durch Einw. von Salzs. auf Proteïnkörper stehenden Reaktionsgemisch durch Phosphorwolframs. erhalten werden, Silberni gesetzt, so entsteht bekanntlich ein amorpher Nd. Diesen hat Vf. durch Sch wasserstoff zers., aus der erhaltenen Lsg. nach Verjagen des Schwefelwasser eine schwefelhaltige Verb. durch Bleiessig und Ammoniak entfernt und die Sil verb. durch Silbernitrat u. Ammoniak wieder gefällt. Durch Zers. dieser mit S wurde das Chlorhydrat $C_6H_{12}N_2O_2Cl$ erhalten, welches in schönen, tafelför Krystallen krystallisierte. Diese Verb. wurde aus Caseïn, eingetrocknetem Blut und Hornsubstanz dargestellt. Das Chlorhydrat enthält 1 Mol. Krystallwasser, erst bei 135° entweicht, ist optisch inaktiv, in W. ll., unl. in A. und in Ä. Die Base krystallisiert in nadel- oder tafelförmigen Krystallen, deren Analyse die F $C_6H_9N_3O_2$ ergiebt. Sie ist in A. swl., nicht ll. in W. Durch Silbernitrat und A moniak entsteht aus der wss. Lsg. der Base das Salz $Ag_2C_6H_7N_3O_2 + H_2O$. hält es für möglich, dafs diese Base identisch mit einer vom Ref. früher aus Spaltungsprodd. der Eiweifskörper isolierten ist, dessen Chlorhydrat die Zus. C_{11} N_6O_4.2HCl besafs, und mit dem von KOSSEL (S. 102) beschriebenen His Während die Krystallformen der Chlorhydrate durchaus gleich sind, untersch sich die Chloride insofern, als das vom Vf. dargestellte Chlorid sein Krystallw bei 120° noch nicht verliert, während das Chlorid des Histidins dasselbe schon 105° abgiebt. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 191—96. 7/7. [11/5.] Lund. Med.-c Laborat.) SIEGFRIE

Otto v. Fürth, *Über die Einwirkung von Giften auf die Eiweifskörper Muskelplasmas und ihre Beziehung zur Muskelstarre.* Die Eiweifskörper wur nach den früher (**95**. II. 996) mitgeteilten Verff. dargestellt. — 1. Einwirk chemischer Substanzen auf die Eiweifskörper des Muskelplasmas. diesen Verss. wurde der Einflufs einer grofsen Anzahl Substanzen auf die Umw lung des Myogens und Myosins in die koagulierten Formen, das Myogenfibrin Myosinfibrin, festgestellt. Die Wirkung der Substanzen war abhängig von der K zentration der Eiweifslsg. und der Reagenslsg. und von der Temperatur. Der E wächst mit zunehmender Konzentration und Temperatur. Die Umwandlung Myogens in Myogenfibrin wurde begünstigt durch Calciumchlorid, Bariumchl Calciumnitrat, Strontium-, Barium-, Ammonium-, Magnesiumnitrat, Ammoniumchl Magnesiumchlorid, Rhodannatrium, Rhodankalium, salicylsaures Natron, Anilin Caffeïn, caffeïnsulfosaures Natron, salicylsaures Theobrominnatron, Antipyrin. C

chonin, Kairin, Cocain, Veratrin, Chinin, Chinolin, Strychnin, Morphin, monobromessigsaures Natron, und zwar ungefähr entsprechend ihrer Reihenfolge von dem am stärksten wirkenden Calciumchlorid abwärts. Im allgemeinen begünstigten die angeführten Substanzen auch die Umwandlung von Myosin in Myosinfibrin; jedoch waren Chinin, Veratrin, Antipyrin, Cinchonin, Kairin, Anilinsulfat sehr, salicylsaures Natron, Cocain, Morphin, Strychnin weniger, Rhodannatrium, monobromessigsaures Natron und salicylsaures Theobrominnatrium fast gar nicht wirksam. Als Zwischenprod. zwischen Myogen und Myogenfibrin tritt auch hier beschleunigt durch die angeführten Substanzen, das l. Myogenfibrin, welches zwischen 30° u. 40° koaguliert, auf.

II. Einwirkung des Blutserums auf die Gerinnung der Muskeleiweifskörper. Blutserum, als auch Serumglobulin und Serumalbumin, sowie Eieralbumin hemmen die Myogengerinnung, jedoch sind sie nicht im stande, gebildetes Myogenfibrin wieder zu lösen. Eine gleiche hemmende, wenn auch weniger intensive Wirkung besitzt auch eine Lsg. von Gummi arabicum.

III. Einwirkung chemischer Substanzen auf die Eiweifskörper des lebenden Muskels. Die Zahl der Muskelstarre hervorrufenden Gifte ist eine geringe. Aufser den bekannten: Caffeïn, Chloroform, Monobromessigs., Chinin, erwiesen sich Antipyrin und Cinchoninsulfat als wirksam.

IV. Die Beziehung der Gerinnungswirkung zur toxischen Starre. Jede Substanz, welche Muskelstarre erzeugt, befördert auch die Gerinnung. Dafs nicht alle Substanzen, welche die Gerinnung begünstigen, die Muskelstarre hervorrufen, ist in der gerinnungshemmenden Eigenschaft des Blutes begründet. Dafs einmal gebildetes Myogenfibrin vom Blute nicht mehr gel. wird, während doch durch vermehrte Zirkulation schon eingetretene Starre gehoben werden kann, spricht für die verbreitete Ansicht, dafs die Starre in zwei Stadien verläuft, von denen das erste aufhebbar, das zweite, bei welchem erst Myogenfibrin gebildet wird, nicht aufhebbar ist. Der toxischen Starre ist die Totenstarre sehr ähnlich. (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **37**. 389—412. 14/7. Prag. Pharm. Inst. d. deutsch. Univ.) Siegfried.

Victor Haussmann, *Über die Säureausfuhr im menschlichen Harn unter physiologischen Bedingungen.* Die Bestimmungen wurden nach der von Lieblein modifizierten Freund'schen Methode (**94**. II. 931) ausgeführt. Die absoluten Säurewerte während des Tages waren am Vormittag am gröfsten, am Nachmittag gewöhnlich niedrig und hielten während der Nacht eine mittlere Höhe ein. Die Mittagsmahlzeit, unbeeinflufst von der Flüssigkeitsaufnahme, setzt die Säurewerte im Harn in den nächsten 4—6 Stunden herab; bemerkenswerte Unterschiede einer gemischten vegetabilischen oder vorwiegenden Fleischnahrung liefsen sich nicht konstatieren. Die Diurese setzt die relativen Werte für die Acidität im Harn herab, vermehrt aber indirekt die Säureausfuhr in bedeutendem Mafse. Eine zu geringe Durchspülung der Gewebe hält umgekehrt S. im Körper zurück, daher ist bei Unterss. nach obigem Verf., welche namentlich kleinere Abschnitte verfolgen, auf eine gleichmäfsige, geringe Flüssigkeitszufuhr ein besonderes Gewicht zu legen. Warme Bäder von 30 bis 32° R. scheinen die Säureausfuhr zu verringern, Muskelarbeit sie, wie auch die Harnmengen, zu erhöhen. Citronensaft übt keinen bemerkenswerten Einflufs auf die Säureausfuhr aus. Die Angabe von Lieblein, dafs der Harn, welcher von der Gesamtphosphorsäure nur 34,91% an zweifachsaurem Phosphat enthält, auf Lackmuspapier amphoter, alle Harne mit höheren Werten aber sauer reagieren, bestätigte sich nicht. In einzelnen Verss. fand sich alk. Rk. bei sehr hohen Werten, in einem Falle sogar bei einem relativen Säurewert von 76,50%; andererseits war bei verhältnismäfsig niedrigeren Werten saure Reaktion, in einem Falle sogar bei 34,30% relativem Säurewert. Dieses sonderbare Verhältnis dürfte aufser in dem bekannten Verhalten der Phosphate gegen Lackmus darin seine Erklärung finden, dafs in einem Gemisch schwacher

SS., starker Basen und indifferenter neutraler Körper die relative chemische Affinität sehr verschiedenwertig sein kann. (Z. klin. Med. **30**. 350—70. Kissingen. I. med. Klin. u. chem. Lab. pathol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

H. Gerstmann, *Über die Ursache des Gerinnens der Milch bei Gewittern*. Vf. führt diese so plötzlich eintretende Erscheinung auf Induktionswirkung der Blitze zurück. In der Milch tritt ein durch den Blitz induzierter Strom auf, welcher die wasserlöslichen Bestandteile der Milch zerlegt. Die plötzlich hierdurch entstandene freie S. bringt dann die Milch zum Gerinnen. Die Schnelligkeit dieses Vorganges schließt aus, daß die beim Gewitter in der Luft entstandenen Gase die Gerinnung bedingten. (Ztschr. Elektrotech. u. Elektrochemie **3**. 74.) SCHMITZ-DUMONT.

R. Benjamin, *Beiträge zur Lehre von der Labgerinnung*. (VIRCHOW's Arch. **145**. 30—48. — C. **96**. II. 48.) SIEGFRIED.

Olof Hammarsten, *Über das Verhalten des Paracaseïns zu dem Labenzym*. PETERS (**94**. II. 1045) hat entgegen Vf. behauptet, daß in der Milch ein von Caseïn verschiedener Eiweißkörper, das Laktalbumin Vf., nicht vorkäme, und daß Paracaseïn, in wenig Kalkw. gel., wieder auf Zusatz von Lab gerinne. Während Vf. für die erste Behauptung die Beweisführung PETERS' für ungenügend hält, zeigt er, daß für die zweite Behauptung die experimentellen Grundlagen fehlerhaft waren. PETERS hat nämlich zu seinen Gerinnungsverss. Labessenz von WITTE, die nach der Analyse des Vfs. 11,58% Kochsalz enthält, verwendet. Durch Kochsalz wird aber Paracaseïn aus seinen Lsgg. in Kalkwasser an sich gefällt. So fällt auch WITTE's Labessenz nach dem Kochen, also nach Zerstörung des Fermentes, Lsgg. von Paracaseïn. Zur Darst. des Paracaseïns löst Vf. Paracaseïn, welches aus Milch durch Lab gefällt ist, in 0,02—0,04% NH_3 und fällt aus der filtrierten Lsg. dasselbe durch Essigsäure. Durch Lab ohne Ggw. von Kochsalz wurde Paracaseïn niemals aus den Lsgg. in Kalkwasser gefällt, auch wenn nur geringe Mengen oder kein Kalk im Überschuß vorhanden war.

Caseïnkalklsgg., aus reinem Caseïn und Calciumcarbonat dargestellt, gerinnen auch durch Lab bei völliger Abwesenheit von l. Kalksalzen, aber Ggw. von Kochsalz beim Erwärmen. Diese Gerinnung ist keine typische, denn beim Erkalten löst sich der Nd. wieder auf. Daß aber die Ggw. von l. Kalksalzen für eine typische Caseïngerinnung mit Lab nicht erforderlich ist, beweist der Vers., bei welchem durch Ammoniumoxalat und Dialyse völlig frei von l. Kalksalzen gemachte Milch auf Zusatz von kalkfreiem Chlornatrium typisch gerann. Das Gerinnsel löste sich nicht wieder beim Erkalten auf. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 103—26. 7/7. [1/4.].) SIEGFRIED.

Julius Pohl, *Über den oxydativen Abbau der Fettkörper im tierischen Organismus*. Wegen der Schwierigkeit, die bei der Oxydation von Fettkörpern im tierischen Organismus auftretenden Zwischenprodukte zu isolieren, sollte die Frage: Welche Zwischenprodd. entstehen bei der Oxydation aus Körpern der Fettreihe? indirekt beantwortet werden, indem die technisch möglichen Zwischenprodd. verfüttert werden, und ihre Ausscheidung im Harne geprüft wurde. Waren sie nicht im Harne zu finden, so mußten sie als verbrennbar im tierischen Organismus angesehen werden, können also als intermediäre Prodd. vorkommen. Die Verss. an Hunden ergaben: Oxals. wird unverändert ausgeschieden, hingegen werden Glykols. u. Glyoxyls. zum großen Teil zerstört; hierbei entsteht jedoch keine Oxalsäure. Da Essigs. nicht zu Oxalat- oder Formiatausscheidung führte, muß angenommen werden, daß sie zunächst zu Glyoxyls. oxydiert wird. Äthylenglykol wird unter Bildung von Oxals. oxydiert. Malons., Tartrons., Mesoxals., Glycerins. werden verbrannt. Hingegen wird merkwürdigerweise die Weins. zum beträchtlichen Teile im Harne unverändert ausgeschieden. Weder Erythrit-, Zucker-, Bernstein-, noch Äpfelsäureverfütterung führte

zu einer Weinsäureausscheidung. Diese Substanzen wurden aber vollständig verbrannt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 413—25. 14/7. [März]. Prag. Pharmakolog. Inst. d. deutschen Univ.) SIEGFRIED.

Franz Hofmeister, *Über die Bildung des Harnstoffes durch Oxydation.* I. Entwicklung der Lehre von der Bildung des Harnstoffes. Abgesehen von dem nicht anerkannten Vers. BÉCHAMP's ist es bisher nicht gelungen, die Bildung von Harnstoff aus Eiweifs oder anderen stickstoffhaltigen Substanzen durch Oxydation nachzuweisen. SCHULTZEN und NENCKI zeigten, dafs der Sticksloff verfütterter Amidosäuren fast ganz als Harnstoff ausgeschieden wurde, KNIERIEM, dafs selbst Ammonsalze in Harnstoff im tierischen Organismus verwandelt werden. Die herrschende Ansicht über die Entstehung des Harnstoffes ist infolge dessen die, dafs die Endprodd. der oxydativen Spaltung, Kohlensäure und Ammoniak, Harnstoff unter Wasserabspaltung bilden. Durch Hydrolyse kann aus Eiweifs nur ein kleiner Teil des Stickstoffes, wie DRECHSEL gezeigt hat, als Harnstoff abgespalten werden.

II. Oxydation von Fettkörpern in ammoniakalischer Lsg. und Verf zum Nachweis des dabei entstehenden Harnstoffes. Vf. ist es geglückt, durch Oxydation mit Permanganat aus einer grofsen Reihe einfacher u. komplizierter Körper oft beträchtliche Mengen Harnstoff zu erhalten. Das eingeschlagene Verf. ist folgendes: Die Substanz wurde in wss. Lsg. unter Zugabe von Ammoniak und Ammonsulfat mit Kaliumpermanganat, dessen Menge nahezu ausreichte, die betreffenden Stoffe in Kohlens., W. und Harnstoff überzuführen, wobei die Annahme vorlag, dafs die Übermangans. in Mangansuperoxydhydrat übergehe, vermischt. Die Entfärbung der Chamäleonlsg. fand nach einer Viertelstunde bis mehreren Tagen statt. Darauf wurde filtriert, das Filtrat bei 40—50° bis fast zur Trockne verdampft, der erhaltene Krystallbrei 10—12 Stunden mit 96%igem A. digeriert. Das alkoh. Filtrat wurde abgedampft, der Rückstand in A. gel., mit dem halben Volum Ä. versetzt, filtriert und eingedampft. Von dem Rückstand wurden Proben auf Harnstoff durch Darst. des Nitrates und mkr. Nachweis desselben und, wenn das Material ausreichte, durch Bestimmung des F. und Stickstoffes gemacht.

III. Übersicht der Versuche. Harnstoff war nachweisbar bei Verwendung von Cyanwasserstoff, Rhodanwasserstoff, Formamid, Glykokoll, Oxamins., Asparagins., Asparagin, Leucin, Gelatine, Eieralbumin, Methylalkohol, Äthylenglykol, Glykols., Aceton, Milchs., Äpfels., Weins. und Pyrogallol. Dabei lieferten 10 g Glykokoll 3 g Harnstoffnitrat, 10 g Oxamins. 0,7 g, 20 g Weins. 0,7 g, 5 g Leucin 0,2 g, 39 g Eieralbumin 2,0 g. Kein Harnstoff war nachweisbar bei Verwendung von Äthylamin, Acetonitril, Acetamid, Oxamid, Succinamid, Formaldehyd, Ameisens., Kohlensäure (kohlensaures, carbamathaltiges Ammonium), Äthylalkohol, Acetaldehyd, Essigsäure, Glyoxal, Propions., Malons., Glycerins., Butters., Bernsteins. u. Traubenzucker.

IV. Abhängigkeit der Harnstoffbildung von der chemischen Natur der oxydierten Substanz. Die oxydative Synthese des Harnstoffes geschieht durch Zusammentreten entstandener NH_2- und CO-Gruppen, so dafs auch stickstofffreie Substanzen mit Hilfe des Ammoniaks Harnstoff bilden können. Die Verss. zeigen, dafs an Kohlenstoff gebundene Methyl- u. Carboxylgruppen, $CH_3-C\equiv$ u. $\equiv C-COOH$, keinen Harnstoff bilden können, dafs die Gruppen $-CH.NH_2-COOH$ u. $-CHOH-COOH$ sehr leicht Harnstoff liefern, und dafs die Gruppen $-CN$ und $-CH_2OH$ nur in den einfachsten Kohlenstoffverbb., beim Formamid, der Oxamins., der Blaus., dem Methylalkohol und dem Äthylenglykol, befähigt sind, die zur Entstehung von Harnstoff nötige CO-Gruppe zu liefern.

V. Vergleich der Harnstoffbildung durch Oxydation mit dem entsprechenden Vorgange im Tierkörper. Diejenigen Substanzen, welche beim Laboratoriumsversuch keinen Harnstoff lieferten, wie Acetamin und Oxamid, werden

auch vom Organismus unverändert ausgeschieden. Dagegen wird Oxamins., die bei der Oxydation mit Permanganat Harnstoff gab, auch im tierischen Körper ohne voraufgehende erhebliche Oxalatbildung zu Harnstoff verbrannt. Die Resultate der Tierversuche stimmen also mit dem chemischen Experiment überein. Ob nun wirklich durch oxydative oder mit Wasserabspaltung verbundene Synthese der Harnstoff im tierischen Organismus entsteht, läfst sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Die Annahme einer oxydativen Synthese macht die Voraussetzung einer besonderen Fähigkeit der Leber, Harnstoff zu bilden, unnötig, da erwiesen ist, dafs die Leber Fettkörper besonders intensiv oxydiert. Gegen die Vorstellung, der Harnstoff entstehe analog der WÖHLER'schen Synthese aus cyansaurem Ammon, spricht des Vf.'s Nachweis, dafs die Leber keine Cyans. enthält. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 426—44. 14/7. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.) SIEGFRIED.

G. H. F. Nuttall u. **H. Thierfelder**, *Weitere Untersuchungen über bakterienfreie Tiere.* (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1896**. 363—64. [20/3.*]. — C. **96**. II. 50.) SIEGFRIED.

Johan Hjort, *Neue eiweifsverdauende Enzyme. Kurze Mitteilung.* In den Extrakten verschiedener höherer Pilze liefsen sich kräftig wirkende, eiweifsverdauende Enzyme nachweisen. Teils wurden diese auf Fibrin niedergeschlagen, teils wurden die Extrakte selbst, welche nur äufserst schwache Biuretrk. zeigten, zu den Verdauungsversuchen verwendet. Die mit Thymol versetzte Verdauungsfl. von Agaricus ostreatus verdaute bei neutraler Rk. am besten, bei schwach saurer schwach, bei alkal. Rk. nicht Fibrin. Unter den Verdauungsprodd. liefsen sich nachweisen: Globuline, Deuteroalbumosen, Peptone, Tryptophan, Leucin, Tyrosin, keine primären Albumosen. Durch längere Einw. wurden die Peptone vollständig gespalten. — Der wss. Extrakt von Polyporus sulphureus reagierte deutlich sauer und enthielt ein Enzym, das in saurer Lsg. Fibrin in ähnlicher Weise wie Pepsin unter Bildung von Globulinen, primären Albumosen, Deuteroalbumosen und Peptonen, aber keiner Amidoss., nicht aber bei neutraler oder alk. Rk. verdaute. Jedoch quoll das Fibrin nicht, wie bei der Pepsinverdauung, sondern zerfiel in kleine Brocken.

Da die Enzyme auch bei Zimmertemperatur kräftig Eiweifs verdauten, schreibt Vf. ihnen die gröfste Bedeutung für den Stoffwechsel der Pilze zu. (Centr.-Bl. f. Physiol. **10**. 192—94. 27/6. [18/6.] Jena. Chem. Abtlg. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

A. Wicke und **H. Weiske**, *Über den Einflufs einer Fett-, resp. Stärkebeigabe auf die Ausnutzung der Nährstoffe im Futter und auf den N-Umsatz u. Ansatz im Tierkörper. Zweite Versuchsreihe.* Frühere Verss. der Vff. (**95**. II. 835) haben dargethan, dafs beim Hammel unter Verwendung eines Futters mit nur mäfsigem Eiweifs- und Fettgehalt Stärkezusatz den Eiweifsumsatz pro 100 g Stärke um 19 bis 21%, Fett um 30—40% pro 100 g Fett vermindert. Die neuen Verss. sollten den Einflufs einer Stärke-, resp. Fettbeigabe bei einer eiweifs- und fettreichen Fütterung prüfen. Zu Versuchstieren dienten dieselben Hammel, welche bei der ersten Versuchsreihe verwendet waren. Es ergab sich ebenfalls eine deutliche Verminderung des N-Umsatzes, jedoch war diese wesentlich geringer als in der ersten Versuchsreihe bei Verwendung eines an Eiweifs und Fett wesentlich ärmeren Futters unter Beigabe der gleich grofsen Fett-, resp. Stärkemenge. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 137—52. 7/7. [18/4.] Breslau. Tierchem. Inst.) SIEGFRIED.

N. Zuntz, *Über Prüfung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie im Tierkörper. Bemerkungen zu den diesbezüglichen Versuchen des Hrn. Chauveau in Paris.* Die Unterss. des Vf.'s u. seiner Schüler haben gezeigt, dafs zwischen Stoffverbrauch und Muskelleistung ein sehr konstantes Verhältnis besteht. Neue, noch nicht publizierte Verss. am Pferde haben für 1 kg geleistete Arbeit einen Energieumsatz von

6,6727 Cal. = 2,836 kg ergeben. Dem stehen die Ergebnisse der Verss. CHAUVEAU's (96. I. 718) entgegen. Nach CHAUVEAU spart ein Muskel beim Senken eines Gewichtes die doppelte Energiemenge von der beim Heben desselben Gewichtes verbrauchten, weil beim Senken erstens der Muskel nicht die für die Hebung des Gewichtes zu leistende Arbeit verrichtet, u. zweitens die Schwere des Muskels eine der vorher zur Hebung geleisteten gleiche Arbeit leistet. Die auf Grund dieser Ansicht ausgeführten Verss. CHAUVEAU's haben ergeben, dafs das mechanische Äquivalent des beim Stehen mehr als beim Senken verbrauchten Nährstoffes gerade den doppelten Wert der geleisteten Arbeit repräsentiert. Hierdurch wäre das Äquivalentgesetz für die Arbeit im tierischen Organismus nachgewiesen.

Vf. hält die von CHAUVEAU aus dessen Verss. gezogenen theoretischen Folgerungen nicht für berechtigt. Nach CHAUVEAU ist nur der Zucker der Energiestoff des Muskels; geschieht die Arbeit auf Kosten der Fette, so müssen diese erst zu Zucker oxydiert werden. Bei dieser Umwandlung von Fett in Zucker müfsten nach Vf. 29,4 °/₀ der Cal. des Fettes für die Muskelarbeit verloren gehen. Dieser Verlust würde sich darin zeigen, dafs der Energieverbrauch bei geleisteter Arbeit bei vorwiegender Fettzersetzung ein höherer wäre, als bei Kohlehydratzersetzung. Die früheren Verss. des Vf.'s haben aber ergeben, dafs derselbe gleich ist.

Ferner macht CHAUVEAU für die durch die Muskelarbeit gesteigerte Herz- und Atemarbeit einen Abzug von 18—21 °/₀. Die mit HAGEMANN ausgeführten, noch nicht veröffentlichten Verss. des Vf.'s am Pferde ergeben hierfür nur 11,2 °/₀. Die ersparte Energie bei der negativen Arbeit (Senken des Gewichtes, ist nur in einem Grenzfalle gleich der doppelten bei der positiven Arbeit aufgewendeten. Wenn nämlich ein Pferd auf einer abwärts geneigten Bahn absteigt, so findet dieser Grenzfall nur bei sehr wenig geneigter Bahn statt. Je gröfser die Neigung derselben wird, um so geringer wird die Ersparnis durch die negative Arbeit. Das von CHAVEAU aufgestellte Gesetz ist demnach nicht allgemein gültig, sondern nur in einem besonderen Falle. (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1896**. 358—63. Berlin. [6/3.*].) SIEGFRIED.

Immanuel Munk, *Muskelarbeit u. Eiweifszerfall. Bemerkungen zu den neuesten Versuchen von Chauveau.* Nachdem PFLÜGER behauptet hatte, dafs die Muskelarbeit auf Kosten des Eiweifses geschehe, und als Beweis die Verss. seines Schülers ARGUTINSKY (**90**. I. 598) angeführt hatte, hat Vf. (**91**. I. 230) gezeigt, dafs in diesen Verss. das Eiweifs nur wegen Mangel an Kohlehydraten und Fetten verbraucht worden sei und auch nur einen Teil der verwendeten Energie geliefert hatte. Er hat daher an dem Satze, dafs bei der Muskelarbeit in erster Linie N-freie Stoffe verbraucht werden, festgehalten. Auch später aus dem PFLÜGER'schen Laboratorium hervorgegangene Unterss. haben nur die niemals bestrittene Thatsache bewiesen, dafs bei Mangel an N-freier Nahrung Eiweifs diese ;auch bei der Muskelarbeit ersetzt. Hingegen hat neuerdings CHAUVEAU (**96**. I. 718) behauptet, dafs das Eiweifs niemals Energiestoff der Muskeln sei.

Vf. erkennt die Genauigkeit der diese Behauptung stützenden Verss. nicht an, indem er auf verschiedene Fehler der verwendeten Methoden hinweist. (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1896**. 372—79. Berlin. [8/5.*].) SIEGFRIED.

J. Seegen, *Glykogenverbrauch bei tetanischer Muskelreizung.* Vf. hat früher (**95**. II. 233) gezeigt, dafs bei Muskelreizung ein grofser Glykogenschwund stattfindet, dafs aber nicht anzunehmen ist, dafs das Glykogen als Energiestoff bei der Muskelarbeit verwendet wird, weil die geleistete Arbeit nur einen sehr kleinen Teil des Arbeitswertes des verschwundenen Glykogens repräsentiert. Aus neuen Verss. des Vf.'s geht hervor, dafs bei Nervendurchschneidung ohne Arbeitsleistung Glykogen verbraucht wird. Somit findet der grofse Glykogenschwund bei tetanischer Nervenreizung teilweise seine Erklärung. — Hierdurch wird jedoch nicht der grofse Gly-

kogenschwund bei direkter Muskelreizung erklärt. Vf. nimmt in diesem Falle als Ursache des Glykogenverbrauches eine innere, latente Muskelarbeit an, die sich nicht in Kontraktionen äufsert. (Centr.-Bl. f. Physiol. **10.** 185—89. 27/6. [17/6.] Wien.)
SIEGFRIED.

J. Seegen, *Ist Muskelglykogen die Kraftquelle für normale Körperarbeit?* Nachdem für die durch tetanische Reizung ausgelöste Muskelarbeit nachgewiesen ist, dafs das Muskelglykogen nicht der Energiestoff sein kann, zeigt Verfasser durch Verss. an Hunden, die einen Wagen zogen, dafs auch für die normale Muskelthätigkeit das Glykogen nicht als Kraftquelle dient. Es wurde die Arbeitsleistung der Tiere bestimmt und die für diese erforderliche Menge Glykogen berechnet. Um diese aus dem in den Muskeln der Tiere vorhandenen Glykogen zu decken, müfste der Glykogengehalt der Muskeln in zwei Verss. 3%, in zwei weiteren Verss. 4% u. in einem Verss. 11% betragen haben. In der Regel beträgt er aber nur 0,3—0,4%, selten 0,5—0,6%. Deshalb kann das Muskelglykogen gar nicht oder nur zum allerkleinsten Teile die Kraftquelle für die Arbeitsleistung der Tiere sein. (Centr.-Bl. f. Physiol. **10.** 189—92. 27/6. [18/6.] Wien.)
SIEGFRIED.

Virgilio Ducceschi, *Beitrag zur Erforschung der Stoffwechselvorgänge bei thyreoidektomierten Tieren.* Nach HORSLEY dient die Schilddrüse besonders zur Bearbeitung der Zwischenprodd. des Stoffwechsels. Vf. hat an thyreoidektomierten Hunden die Oxydationsvorgänge untersucht, indem er das Verhältnis des oxydierten u. des neutralen Schwefels im Harne und die Menge des hypodermatisch injizierten Phenols, welche vor und nach der Schilddrüsenexstirpation oxydiert wurde, bestimmte. Der Gesamtschwefel war nach der Exstirpation vermehrt, woraus auf eine vermehrte Zerstörung der Proteïnsubstanzen zu schliefsen ist. Der nichtoxydierte Schwefel war im Verhältnis zum oxydierten nur geringfügig vermehrt. Mit der farbenanalytischen Methode von EHRLICH konnten keine bedeutenden Veränderungen in den Reduktionsvorgängen der operierten Tiere festgestellt werden. Die Schilddrüse des normalen Individuums besitzt reduzierende Eigenschaften, indem sie Alizarinblau entfärbt. Nach der Exstirpation der Schilddrüse war eine Abnahme der Phenolätherschwefelss. und der Ätherschwefelss. überhaupt zu konstatieren. (Centr.-Bl. f. Physiol. **10.** 217 bis 219. 11/7. [18/6.] Florenz. Physiolog. Inst.)
SIEGFRIED.

Medizinische Chemie.

Leon v. Nencki, *Über die pharmakodynamische Wirkung chemischer Verbb. in ihrer Abhängigkeit von der Konstitution.* Vf. resumiert im Wesentlichen die darauf bezügliche Litteratur. Er weist vor allem auf die Arbeiten von M. NENCKI hin, der die Regel aufgestellt hatte, dafs durch die Einführung der COOH-Gruppe in die Moleküle die giftige Eigenschaft vieler aromat. Verbb. herabgesetzt wird, bezw. ganz verloren geht. Dies beruhe darauf, dafs die Carbonsäuregruppe im Organismus nicht reduzierbar ist. Benzol ist giftig, Benzoësäure unschädlich; das gleiche gilt für die Phenole im Gegensatz zu ihren Carbonss. (Salicyls., Galluss.), für Anilin und die Amidobenzoës. Das Antifebrin verwandelt sich im Organismus in o-Oxycarbinol, einen Körper mit toxischen Eigenschaften, das Carbonsäurederivat des letzteren

$$C_6H_3\begin{cases} NH \\ O \end{cases}\!\!>CO \quad -COOH$$

zeigt schon keine giftigen Eigenschaften mehr. Ebenfalls ein anderes COOH-Derivat des Antifebrins, die Malonanilsäure, $C_6H_5.NH.CO.CH_2.COOH$, wirkt nicht mehr toxisch. In gleichem Verhältnis, wie diese zum Antifebrin, steht zum Phenacetin die Phenacetincarbonsäure. Darauf beruht die therapeutische Anwendung des Apolysins, eines Phenacetins, in dem die Acetylgruppe durch den

Citronensäurerest C_3H_5.O.(COOH) ersetzt ist, und welches sich als ungiftig erwiesen hat (**95.** II. 1053). — Wie die Einführung der COOH-Gruppe, setzt auch diejenige der Sulfonsäuregruppen die Giftigkeit der Verbb. herab. Nach TREUPEL schliefslich üben nur diejenigen Derivate des p-Amidophenols und des p-Acetoamidophenols eine antipyretische und analgetische Wirkung aus, die im Organismus wieder in p-Amidophenol und p-Acetoamidophenol zerfallen. Phenacetin, Apolysin etc. spalten sich in gleicher Weise nach dieser Richtung hin u. werden als gepaarte Sulfate oder Verbb. der Glykuronsäure mit dem Harn ausgeschieden. (Centr.-Bl. inn. Med. **17**. 689—93. Warschau.) PROSKAUER.

E. Heuss, *Über Xeroform (Tribromphenolwismut), ein neues, pulverförmiges Antisepticum.* Die Verb. $C_6H_2Br_3O(BiO)$ ist ein gelbes, neutrales, unl. und lichtbeständiges Pulver von ganz schwachem Phenolgeruch, geschmacklos, fast ungiftig u. auch indifferent gegen die empfindlichen Schleimhäute der Verdauungsorgane, Nasenrachenhöhle u. dgl. Durch starke SS. u. Alkalien wird es zers., besonders in der Wärme zu Tribromphenol u. Wismuthydrat. Vf. empfiehlt die Verb. als wirksames Wundantisepticum, sie vereinigt die Wirkungen des Phenols und des Wismuts. Der Bac. prodigiosus wuchs unter Xeroform mit schwächerer Gelatineverflüssigung und Farbstoffbildung sowie langsamer, als unter Jodoform, dagegen war beim Staphylococcus aureus kein Unterschied zu merken im Vergleich zur Wirkung des Jodoforms; das Bact. coli wieder wuchs unter Xeroform spärlicher, als unter Jodoform u. in den Kontrollschalen. (Therap. Monatsh. **10**. 214—19. Zürich.) PROSKAUER.

A. Heffter, *Über Pellotin* (**96**. I. 653). Die Indianer des nördlichen Mexico (Cohahuila und Tamaulipas) gebrauchen als narkotisches Genufsmittel unter dem Namen Pellote eine oder mehrere Kaktusarten. Auch medizinisch findet die Pellote, äufserlich zu Cataplasmen, innerlich als Fiebermittel, Verwendung. Die Droge „Pellote" wird durch zwei Anhaloniumarten: Anh. Williamsi und Lewinii repräsentiert; die Mutterdroge des Pellotins ist Anh. Williamsi, dessen Saft intensiv bitter schmeckt. Das Pellotin, $C_{13}H_{19}NO_3$, F. 110—111°, ist wl. in W., ll. in A., Ä., Aceton und Chlf.; es enthält zwei (OCH_3)-Gruppen und das dritte O-Atom als (OH). Die pharmakologischen Unterss. des Vfs. lassen sich dahin zusammenfassen, dafs der Angriffspunkt des Pellotins das nervöse Zentralorgan ist; die bei Tieren hervorgerufene Vergiftung läfst ein narkotisches, durch Lähmung des Gehirns bewirktes Stadium und ein darauffolgendes tetanisches wahrnehmen. Das Pellotin ist seinen Wirkungen nach der Morphingruppe zuzuzählen. Dosen von 0,05—0,06 g bewirken 2 Stdn. nach Einführung in den Magen ein ausgesprochenes Mattigkeitsgefühl, Schwere der Glieder und Augenlider, Abneigung gegen körperliche und geistige Arbeit. Die Pulsfrequenz war in allen Versuchen etwas herabgesetzt. Nach ca. 1 Stde. war die Wirkung abgelaufen; weder Kopfschmerzen, noch Übelkeit hatten sich eingestellt. Die Ausscheidung des Pellotins scheint durch die Nieren zu erfolgen; wenigstens konnte in einem Vers. aus dem Harn eine Menge eines Alkaloids mit den Rkk. des Pellotins gewonnen werden. (Therap. Monatsh. **10**. 327—28. Pharmakol. Inst. Univ. Leipzig.) PROSKAUER.

Jolly, *Pellotin, ein neues Schlafmittel.* Die Versuche, welche an der Berliner Charité mit diesem von HEFFTER (**96** I. 653) aus Anhaloniumarten isolierten Alkaloide angestellt wurden, ergaben, dafs dasselbe in Dosen von 0,06 g innerlich genommen oder bei Injektion von 0,02—0,04 g einen rasch eintretenden, mehrere Stunden anhaltenden Schlaf erzeugt. Das Mittel wirkt nicht anästhetisch. Unangenehme Nebenwirkungen wurden bisher nicht beobachtet. (Pharm. Centr.-H. **37**. 385. 18/6.) v. SODEN.

Gaetano Vinci, *Über ein neues lokales Anaestheticum, das Eucaïn.* Das *Eucaïn, n-Methylbenzoyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylester* (**96**. I. 1131), ist swl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. Aus Ä. krystallisiert es in grofsen, glasglänzenden

gut ausgebildeten Krystallen vom F. 104—105°. Das Chlorhydrat krystallisiert W. in glänzenden, luftbeständigen Blättchen oder Tafeln von der Zus. $C_{18}H_{25}$ HCl + H_2O, die sich in ca. 10 Tln. W. l. Aus Methylalkohol krystallisiert das Cl hydrat mit 2 Mol. Krystallalkohol in glänzenden, an der Luft verwitternden stallen. — Die Rkk. des salzsauren Eucaïns, verglichen mit denen des Cocaïns, folgende: Ammoniak, Alkalien und kohlensaure Alkalien fällen aus den Lsgg. b Salze die Basen als klebrigen, bald erstarrenden Nd. Beim Erhitzen mit Eisenchlorid färben sich die Lsgg. beider gelb und orangerot. Durch Zufügen drei Tropfen einer 5%igen Chromsäurelsg. zu 5 ccm einer 1%ig. Lsg. von salzsaur Eucaïn entsteht sofort ein krystallinischer, citronengelber Nd. Cacaïnchlorhy giebt diese Rk. nicht. Ebenso scheidet sich nur beim Eucaïn aus 5 ccm einer 1% Lsg. auf Zus. von drei Tropfen einer 10%igen Jodkaliumlsg. nach kurzer Zeit Jodhydrat in farblosen Blättchen aus. Gegen Kaliumpermanganat u. gegen Subl verhalten sich salzsaures Eucaïn und Cocaïn gleich.

Verss. an Tieren und Menschen ergaben, daſs das Eucaïn eine starke örtl Unempfindlichkeit hervorruft, ebenso wie das Cocaïn. Jedoch ist das Eucaïn wen giftig als das Cocaïn (toxische Dosis 0,1—0,15 g pro Kilogramm Kaninchen). N kleinen subkutan oder intravenös injicierten Dosen tritt Pulsverlangsamung und ringe Blutdrucksteigerung ein. Nach toxischen Dosen sinkt der Blutdruck rapid, Tod erfolgt durch Lähmung des Atmungszentrums, das Herz schlägt noch ei Zeit fort. — Beim Eucaïn ist das Auftreten von Anaesthesie nicht von Ischämie, beim Cocaïn, sondern von leichter Hyperämie der Conjunctiva der Augenlider gleitet. Die Pupille erweitert sich nicht, die Accommodation bleibt normal. Vorzug des Eucaïns vor dem Cocaïn ist ferner, daſs sich seine Lsgg. erhitzen, lisieren lassen, ohne daſs Zers. der Substanz eintritt. (Virchow's Arch. **45**. 78— Berlin. Pharmakolog. Institut.) Siegfried.

Erich Harnack, *Über jodhaltige Organismen und deren arzneiliche Anwend* Die Entdeckung des Thyrojodins durch Baumann (**96**. I. 1005) lenkt die Aufm samkeit des Vf.'s zurück auf eine Anzahl tierischer u. pflanzlicher Organismen, d sich die ältere Heilkunde vor Entdeckung des Jods vielfach bediente. Es ist bek daſs ganze (einfachere) Organismen oder gewisse Organe komplizierterer Organi befähigt sind, bestimmte Elemente in organ. Verbb. aufzuspeichern. Diese Fähigkeit in hohem Grade gewissen, im Meerw. lebenden tierischen u. pflanzl. Organismen ei tümlich. Das erste u. älteste jodhaltige Mittel ist die aus dem gemeinen Badeschwa bereitete Schwammkohle (Spongia marina usta oder tosta); der rote Schwamm ent nach Proust über 2% Jodide; Vf. fand 1,1%. Der Umstand, daſs die Schwä beim völligen Verkohlen im Gegensatz zum Rösten einen groſsen Teil ihres J gehaltes verlieren, weist darauf hin, was auch durch die Unters. des Schwam selbst nahezu sichergestellt ist, daſs das Jod sich in jenem Organismus nicht Jodmetall, sondern in fester organischer Bindung befindet. Von anderen alten Ar mitteln tierischer Herkunft wären die Korallen, Austernschalen, Häringslake, Leb thran zu erwähnen. Nebenbei führt Vf. an, daſs auch Taubenmist, Maulwurfs und selbst calcinierte Nabelschnur als Kropfmittel angewendet wurden.

Jodhaltige Mittel vegetabilischen Ursprungs sind Tang- und Algenarten, Tab asche, Bruchwurz, Steinraute, Kreuzwurz, Mauerpfeffer, Nabelkraut, Klette u. a. Von der Anwendung des Jods ist vor 600 Jahren die Heilkunde ausgegangen heute wieder zu derselben zurückgekehrt. (Münch. med. Wchschr. **1896**. Nr. Therap. Monatsh. **10**. 280. Halle a. S.) Proskauer.

Felix Hirschfeld, *Über die Acetonurie*. Vf. weist in Berücksichtigung noch geltenden Anschauungen über die Acetonbildung im Körper darauf hin,

nach seinen Verss. die herrschende Theorie auf einer irrigen Deutung der bisherigen Erfahrungen beruhe. So wird auch von Gesunden Aceton in vermehrter Menge ausgeschieden, sobald nur Eiweifs und Fett genossen wird, dafs aber diese Ablagerung bald verschwindet, sobald Kohlehydrate zur Kost hinzugesetzt werden. Man erklärte sich diese Erscheinung durch die Sparkraft der Kohlehydrate, wodurch der Eiweifszerfall beschränkt und so die Gelegenheit zur Acetonbildung aufgehoben wird. Hiergegen erhebt Vf. den Einwand, dafs schon geringe Kohlehydratmengen, die den Eiweifsumsatz nur wenig beeinflussen, auf die Acetonausscheidung eine sehr bedeutende Wirkung ausüben. Wenn hingegen bei ausschliefslicher Eiweifskost auch der Eiweifszerfall durch weitere Verabreichung von Fett beschränkt, bezw. hierdurch jeder Eiweifsverlust des Organismus aufgehoben wird, dauert die Acetonausscheidung doch fort. Die Bedingungen zum Entstehen einer reichlichen Acetonausscheidung sind nur dann im Organismus gegeben, wenn die Kost frei von Kohlehydraten ist. Sobald jedoch dieser Nahrungsstoff zur Zers. im Organismus kommt, wird kein Aceton mehr gebildet oder das schon gebildete Aceton wird zers. Die reichliche Acetonausfuhr ist also als eine mit dem Kohlehydratstoffwechsel im engsten Zusammenhange stehende Erscheinung aufzufassen. Gegen das Bestehen der Acetonuria febrilis carcinomatosa oder gastrica spricht, dafs bei allen derartigen Kranken eine vorhandene Acetonurie durch reichliche Kohlehydratzufuhr verschwand u. umgekehrt. In Übereinstimmung mit dieser Anschauung steht auch das Verhalten der Acetonbildung bei der Zuckerharnruhr. Hier findet man dasselbe, wenn die gröfsere Menge der genossenen Kohlehydrate im Organismus nicht mehr verbraunt, sondern als Zucker ausgeschieden wird. Nur bei dieser Krankheit ist die Annahme einer pathologischen Acetonurie gerechtfertigt. Die Annahme, dafs Autointoxikationen im Darm, welche zur Ausscheidung von Aceton im Harn führen, Geistesstörungen veranlassen können, ist vor der Hand ebenfalls nicht begründet. (Centr.-Bl. klin. Med. **17**. 617—20. Berlin.) PROSK.

Karl Dapper, *Über den Einflufs der Kochsalzquellen (Kissingen, Homburg) auf den Stoffwechsel des Menschen und über die sogen. „kurgemäfse“ Diät.* Vf., welcher seine Unterss. an geeigneten Kranken angestellt hat, kommt auf Grund seiner Ergebnisse zu Schlüssen, welche den in Badeorten eingerissenen Schematismus in der Diät, der sich vielfach unter den Badegärzten gleichsam vererbt hat u. mit den heutigen Anschauungen der Ernährungsphysiologie in direktem Widerspruch steht, bekämpfen u. als irrationell darstellen. Vf. gewann die Überzeugung, dafs in zahlreichen Fällen von Magenstörungen, insbesondere beim Magenkatarrh, der Gebrauch von Kochsalzwässern lebhafte und nachhaltige Steigerung der Salzsäureproduktion zur Folge hat. In zahlreichen Fällen von Magenstörungen, welche mit Hyperacidität einhergehen, insbesondere bei nervösen Dyspepsien, hat der mäfsige Gebrauch von Kochsalzwässern eine Verminderung der Salzsäureproduktion und der Beschwerden im Gefolge. Der Gebrauch dieser Wässer verlangt nicht eine „kurgemäfse“ Diät. „An einer solchen festzuhalten, ist ein unzeitgemäfser und oft genug schädlicher Schematismus.“ Insbesondere steht nichts im Wege, bei der Brunnenkur in geeigneten Fällen grofse Mengen Fett zu verordnen; ebenso ist in geeigneten Fällen der Genufs von rohem Obst gestattet. Der Gebrauch grofser Mengen von Kochsalzwässern schädigt, wie zahlreiche Verss. an Kranken lehrten, die Resorption von Nahrungsmitteln, besonders von Fetten, nicht. Der Eiweifsumsatz wird durch die besagten Wässer nicht gesteigert, so dafs diese selbst dort verwendet werden können, wo es auf Schonung des Eiweifsbestandes des Körpers sehr ankommt. Die Harnsäureausscheidung bleibt beim Genufs von Kochsalzwässern unverändert oder erfährt eine geringe Steigerung. Vf. erkennt allerdings an, dafs diese Verss. noch einer weiteren Ausgestaltung bedürfen. (Z. klin. Med. **30**. 371—99. Städt. Krankenh. Frankfurt a. M. Lab. Prof. v. NOORDEN. Kissingen.) PROSKAUER.

Ernst Freund und **Siegfried Grosz**, *Über die Beziehungen von Albumos[...] passiven Immunisierung.* In Fortsetzung früherer Verss. (**95**. II. 793. 794) üb[...] Immunisierung durch Histon und eine Anzahl ihm nahestehender Körper [...] Diphtherietoxin wurden die Albumosen nach dieser Richtung hin geprüft. Das [...] bewirkte bei einem Versuche eine Abschwächung der Infektion mittels Bak[...] selbst. Bekanntlich hebt die Injektion von Peptonen ins Blut die Gerinnung[...] keit desselben für längere Zeit auf. POLLITZER glaubt, daſs die „Pepton"-Wi[...] eigentlich Albumosen-, insbesondere Heteroalbumosenwirkung sei. Die Behind[...] der Gerinnung ist nicht durch das Pepton selbst, sondern durch einen unbek[...] unter dessen Einw. im Blute entstehenden Stoff bedingt; Hundeblut, das in Pe[...] lsgg. aufgefangen wird, gerinnt nämlich; wird es aber mit dem flüssig bleib[...] Blute oder Plasma eines Peptonhundes gemischt, dann bleibt es flüssig. Solches [...] von „Peptonhunden" vermag auch bei Kaninchen, welche die Blutgerinnungsfähi[...] auf Peptoninjektionen nicht verlieren, Gerinnungsfähigkeit zu erzielen.

Mit Deuteroalbumose und Protalbumose angestellte Verss. zeigten, daſs die[...] im Tierkörper die Wirkung der Toxine von Diphtherie und Tetanus abzuschw[...] oder ganz aufzuheben vermögen. Die bei der Fällung der Deuteroalbumose [...] bleibende alkoh. Lsg. giebt beim Versetzen mit Ä. einen N-haltigen, die Bi[...] gebenden, P-freien, in A. u. W. ll. Körper, welcher ebenfalls gegen das Diphtherie[...] toxin immunisierte, aber schwächer als die beiden obengenannten Albumosen. Die A[...] mosen vermögen demnach bereits in relativ geringen Mengen den spezifischen A[...] toxinen analoge Wirkungen zu entfalten, trotzdem stehen sie bezüglich ihrer [...] zentration noch weit vom Heilserum ab. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **17**. 497—502. [...]

PROSKAU[...]

A. F. Eckert, *Über den Gehalt des Harns an Schwefel- und Ätherschwefels[...] bei Wurmblutarmut.* Bei starker Blutarmut, hervorgerufen z. B. durch Botrioceph[...] latus, nimmt die absolute, wie relative Menge der Ätherschwefelss. zu, und das [...] hältnis der vorgebildeten H_2SO_4 zu den Ätherschwefelss. sinkt unter normal. [...] selbe ist der Fall bei Blutarmen, welche an chronischer Nierenentzündung und [...] Botriocephalus latus leiden. Bei Personen, die nur an Darmwürmern und nicht [...] starker Blutarmut leiden, ist die absolute wie relative Menge der Ätherschwef[...] normal. Bei gesunden Menschen vermindert sich bei Durchfall, der durch F[...] krautextrakt und Castoröl bewirkt wurde, die absolute wie relative Ätherschw[...] säuremenge, während das Verhältnis der vorgebildeten H_2SO_4 zu den Ätherschwef[...] wächst, um 2—3 Tage nach Verabreichung der Arznei seine frühere Norm wi[...] anzunehmen. In einigen Fällen der Wurmblutarmut steigt der Indikangehalt [...] fällt wieder nach Abgang des Bandwurms. (Wratsch **1896**. 690; Pharm. Z. f. R[...] land **35**. 389—90. 16/6.)

v. SODE[...]

Pharmazeutische Chemie.

Wilhelm Kollo, *Zur Frage über die Haltbarkeit des Solutio arsenicalis Fow[...]* Vf. widerspricht auf Grund eines einzigen Vers. der von J. BENYŠEK (**96**. I. 1[...] geäuſserten Ansicht, derzufolge der Luftzutritt eine Verminderung des As_2O_3-Geh[...] der Sol. arsenic. Fowl. verursache, die mit dem Vorhandensein von Bakterien [...] sammenhänge, und ferner, daſs der Zusatz von A. einen konservierenden Ein[...] ausübe. Nach Vf. ist das nach der rumänischen Pharmakopöe dargestellte Präp[...] (1 g As_2O_3 und K_2CO_3 in der Wärme in 60 g dest. W. gel. und nach dem Erk[...] auf 100 g aufgefüllt) sehr haltbar; wahrscheinlich hat die Ggw. von Melissengei[...] welche nach dem österreichischen Arzneibuch der FOWLER'schen Lsg. zugesetzt wi[...]

infolge seines Gehaltes an äth. Ölen die Zers. der Lsg. unterstützt. (Pharm. Post **29**. 233—34. 24/5. Bukarest.) PROSKAUER.

H. Heger, *Zur Frage über die Haltbarkeit der Solutio arsenicalis Fowleri.* Vf. bemerkt zu der Notiz von KOLLO (s. vorstehendes Ref.), daſs sowohl der konservierende Einfluſs des A. und speziell dessen Eigenschaft, die Entw. der Bakterien zu hemmen, als auch die Thatsache, daſs sich in Arsenlsgg. trotz deren Giftigkeit Bakterien entwickeln, zweifellos nachgewiesen sei; er beruft sich auf eine vor 15 Jahren veröffentlichte Beobachtung.

A. KREMEL äuſsert sich in gleichem Sinne. Er konnte auſserdem nicht beobachten, daſs die jetzige Tinktur, einmal klar gemacht, wieder trübe wurde oder gar einen Bodensatz zeigte. Sicher ist ferner auch, daſs bei längerer Aufbewahrung ein Teil der arsenigen S. in Arsens. umgewandelt wird. Man muſs daher die gebildete Arsensäure zu As_2O_3 reduzieren, ehe man zur Feststellung des As-Gehaltes mit Jod titriert. (Pharm. Post **29**. 234. 24/5. Wien.) PROSKAUER.

J. Benyšek, *Solutio arsenicalis Fowleri.* Durch die Äuſserung von KOLLO (vorst. Ref.) veranlaſst, führt Vf. zur Begründung seiner früher (**96**. I. 1131) ausgesprochenen Behauptungen weitere Belege über das Verhalten der Sol. arsenic. Fowl. u. deren Verminderung im Gehalte an As_2O_3 nach längerem Aufbewahren an. Neben der Thatsache, daſs Mikroorganismen in der Lsg. wachsen und den Gehalt an As_2O_3 verringern, die durch Litteraturangaben erhärtet wird, kommt noch der Umstand hinzu, daſs unsere arsenige S. nicht immer als ganz rein zu betrachten ist. Ein weiterer Übelstand ist die stark alk. Rk. und der Überschuſs an K_2CO_3, welcher nach dem Kochen auf das gebildete Kaliumarsenit in der Weise einwirkt, daſs sich arsenige S. u. K_2CO_3 zurückbilden. Mit der Verwendung von Klärmitteln sind aber gleichfalls, wie DIETEL nachwies, Verluste an As_2O_3 verbunden. Die Zersetzlichkeit der Sol. ars. hat auch BRÄUTIGAM festgestellt, der nachwies, daſs bereits die Beschaffenheit des Glases, in dem die Lsg. aufbewahrt ist, darauf von Einfluſs sein kann. (Pharm. Post **29**. 261—62. 14/6. Volosca-Abbazia.) PROSKAUER.

J. L. Prevost, *Pharmakologische Studie über Coronillin.* Vf. arbeitete mit einem von MERCK-Darmstadt gelieferten Präparat. Das Coronillin ist, wie Digitalin, ein Herzgift; es kann ebenso wie Strophanthus, Convallaria majalis und zahlreiche zur Digitalingruppe gehörige Substanzen als Ersatzmittel des Digitalins gelten. Die toxische Dosis auf subkutanem Wege für 100 g Tier beträgt für den Frosch (Rana escul.) 0,001—0,0015, für rana temporaria 0,0005—0,0006, Meerschweinchen 0,0002, Ratte über 0,02 g. SPILLMANN und HAUSHALTER (Gaz. hebdom. **1889**. 23 und 24) haben die wirksame Dosis des Coronillins für den Menschen, innerlich verabreicht, auf 0,2—0,3 u. bis 0,6 pro Tag, in Einzelgaben zu 0,1, angegeben. (Rev. méd. de la Suisse **1896**. Nr. 1; Therap. Monatsh. **10**. 285.) PROSKAUER.

J. A. B. Swaters, *Über die wirksamen Bestandteile von Piscidia Erythrina.* Der Wurzelbast von Piscidia Erythrina kommt im Handel vor unter dem Namen Jamaica Dogwood. Innerlich angewandt, übt dies Mittel eine narkotische Wirkung aus. Dieselbe ist an das in dem Bast zu $5^1/_2$% vorkommende Harz gebunden. Dasselbe enthält einen in A. l., durch W. fällbaren Stoff, welchen Vf. Piscidin nennt. Dasselbe enthält nur C, H und O, und zwar entsprechend der Zus. $C_{18}H_{12}O_4$. S u. N konnten nicht nachgewiesen werden. Es scheint eine acetylierbare OH-Gruppe zu besitzen. Brom wirkt oxydierend, bei Einw. von HNO_3 entsteht Oxals. Seine Esterzahl ist 89. OCH_3-Gruppen konnten nicht nachgewiesen werden. Frösche wurden von 20 mg Piscidin in 10 Minuten getötet. Die Symptome der Vergiftung wären:

Starke Schleimsekretion, Atemnot u. tiefe Narkose. — Alkaloïde konnten in der Droge nicht nachgewiesen werden. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 8. 165—71. Juni.) MUHLERT.

A. Eichengrün, *Ferrostyptin* ist ein neues, von L. C. MARQUART in Bonn in den Handel gebrachtes Hämostaticum, welches neben seiner blutstillenden Wirkung auch eine antiseptische besitzt. Es bildet ein dunkelgelbes, krystallinisches, in W. ll. Pulver, dessen hellbraune Lsg. beim Erhitzen zu einer gallertartigen, braunen M. koaguliert, welcher Umstand für Darst. von Ferrostyptingaze u. -watte zu beachten ist. Ferrostyptingaze hat goldgelbe Farbe (Fabrikanten: DEGEN und PIRO in Düren, PAUL HARTMANN in Heidenheim). (Pharm. Centr.-H. 37. 390. 25/6.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel, *Amylum jodatum*. Jodstärke, wird neuerdings von MAJEWSKI als vorzügliches Wundmittel empfohlen. Man stellt es durch Verreiben von Jodtinktur und Amylum tritici im Verhältnis 1 : 2 und mehrstündiges nachträgliches Trocknen dar. — *Coronillin* ist das Alkaloid aus der Kronwicke (Coronil la) und ein sehr energisches Herzgift. Es dient als Digitalinersatz. — *Ferripyrinverbandstoffe*, dargestellt mit der als blutstillendes Mittel eingeführten Doppelverbindung von Antipyrin und Fe_2Cl_6, $(C_{11}H_{12}NO)_2Fe_2Cl_6$ (KNOLL, 95. II. 1054) werden von P. HARTMANN in Heidenheim angefertigt und sollen, ohne Reizerscheinungen hervorzurufen, intensiv und schmerzlos wirken. — *Formopyrin* (vergl. E. MARCOURT, 96. I. 1208). — *Jodamylumverbandstoff*. Jodstärke (1 Teil) wird mit 90%igem A. (4 Teile) gemischt; mit 75 g dieser Mischung wird 1 qm hydrophile sterilisierte Gaze sorgfältig getränkt, durchgeknetet u. 15 Minuten lang getrocknet. 4—16-fach geschichtete Jodamylumgaze und ein sterilisiertes Holzwollepolster bilden einen trockenen Verband. — *Ovariinum siccum* (HOFFMANN, TRAUB & Co., Basel), aus getrockneter Testikel dargestellt, soll die nach Exstirpation der Eierstöcke oft auftretenden lästigen Symptome beseitigen. — *Tuberkuloseheilserum* von VIQUERAT. Die ungünstigen Resultate, welche TAVEL mit dieser Fl. erhielt, lassen eine wirksame Bekämpfung der Tuberkulose mittels der Serumtherapie als trügerisch erscheinen. — *Eurythrol* (LANDSHOFF und MEYER, Grünau), braunes, wss. Extrakt der Rindermilz, welchem zur Konservierung NaCl und zur Erreichung einer konstanten Konzentration Pflanzenschleim zugefügt worden sind. Ist ein Mittel gegen Bleichsucht etc. — *Ferrostyptin* (siehe oben) hat sich als kräftiges Stypticum und Adstringens ohne ätzende Nebenwirkungen erwiesen und bildet braune Würfel oder ein dunkelgelbes Pulver, F. 112°, löslich in 1,5 Teilen kaltem Wasser und in gleichen Teilen Wasser von 25—30°, in heifsem Alkohol wenig löslich, in kaltem Alkohol unlöslich. Seine wässerige Lösung giebt mit Mineralsäuren einen hellbraunen, in überschüssiger Säure löslichen Niederschlag; durch NH_3 oder Alkalien wird $Fe(OH)_3$ gefällt. — *Galaktochloral* (vergl. S. 83) durch einstündiges Erhitzen aus Galaktose und Chloral bei Gegenwart von HCl erhalten. — *Lävulochloral* (vergl. S. 83). — *Guajacetin*, durch Einführung einer Carboxylgruppe in die Methylgruppe des Guajakols entstanden, soll leichter verträglich wie Guajakol sein u. gegen Tuberkulose Anwendung finden. (Pharm. Ztg. 41. 341. 20/5. 453. 4/7.) v. SODEN.

Aufrecht, *Untersuchungen neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel der Krankenpflege. Häminal* Dr. GROPPLER ist ein braunes, amorphes u. geruchloses Pulver, in w. W. u. verd. A. l. Es wird aus Blut (wahrscheinlich Rinderblut, DRP. Nr. 14577) dargestellt. Analyse: Trockensubstanz 90,5%, W. 9,5%. Die Trockensubstanz enthält Gesamteiweifs 68,3%, Kohlehydrate 26,94%, Asche 4,76%. Die Eiweifsstoffe bestehen aus Serumalbumin 27,5%, Hämatin u. Globulin 40,78%. Zus. der Salze: Kali 7,6%, Natron 44,94%, Kalk 1,1%, Magnesia 0,6%, Fe_2O_3 9,4%, H_3PO_4 5%, H_2SO_4 3,1%, Cl 28,25%.

Intestin RADLAUER, Pulver, swl. in W., besteht aus benzoësaurem Wismutoxyd

49,94%, Naphtalin 49,34%, Vanillin 0,5%. — *Katharol*, antiseptisches Mund- und Wundwasser, ist eine wss. Lsg. von H_2O_2 (ca. 3%).

Porcosan, Schutzmittel gegen Rotlauf, ist eine gelblichbraune, sirupartige, neutrale Fl., welche hauptsächlich aus einer ca. 25% Glycerin enthaltenden Fleischpeptonkochsalzlsg. u. sehr geringen Mengen Fett besteht. (Hierzu bemerkt die Redaktion der Pharm. Ztg., dafs Porcosan als ein Serumpräparat aus dem Blute immunisierter Tiere und als Schutzmittel anzusprechen sei. Wichtig ist dabei die rechtzeitige Impfung gesunder Tiere.)

Sanoform, $C_6H_2J_2(OH).COOCH_3$, bildet glänzende, weifse, geruch- u. geschmacklose Nadeln, ll. in Ä., A., Bzl., CS_2, Eg. und fetten Ölen, swl. in W. und Glycerin, F. 108—110°. Mit starker HNO_3 oder konz. H_2SO_4 erhitzt, Jodentw., mit NaOH-Lauge Verseifung zu Dijodsalicylsäure. Eisenchlorid färbt Sanoform in alkoholischer Lösung noch in starker Verdünnung (1:10000) violett. Sanoformgaze ist ohne Zers. sterilisierbar. (Pharmaz. Ztg. **41**. 341. 20/5.; 418. 20/6. Berlin. Bakteriologisch-chemisches Institut.) v. SODEN.

Eugen Dieterich, *Oleum Olivarum*. Vf. untersuchte verschiedene Olivenöle auf Jodzahl durch die Elaidinprobe, auf einen Gehalt an Sesamöl u. auf Refraktometerangabe bei 25°. Letztere schwankte zwischen 60,50 u. 62,50 die Jodzahl zwischen 79,22—84,87. Bei den Bariölen war es mitunter zweifelhaft, ob die BAUDOUIN'sche Rk. auf Sesamöl immer zuverlässig ist, da auch solche Proben diese gaben, die durch die übrigen Prüfungsverff. als nicht mit Sesamöl verfälscht anzusprechen waren. In diesem Falle wurde die CARLINFANTI'sche Probe angestellt, die darin besteht, nach der Rotfärbung mit Salzs. das dreifache Vol. W. von der zugesetzten S. hinzuzufügen. Rührt die Rotfärbung vom Olivenöl selbst her, dann verschwindet sie nach der Verdünnung; bei Ggw. von Sesamöl ist sie bleibend. Man soll selbst 0,5% Sesamöl im Olivenöl dadurch nachweisen können. Bei den Bariölen verschwand in der That die Farbenrk. auf Zusatz von W., während sie bei einer Ölmischung (90 Provenzeröl + 10 Sesamöl) nach der Verdünnung noch reiner hervortrat. 0,5% Sesamölzusatz damit zu erkennen, gelang aber nicht. (Helfenberger Annalen **1895**. 52—53. Berlin.) PROSKAUER.

Eugen Dieterich, *Öle und ihre Emulgierbarkeit*. Die Emulgierbarkeit der Öle mit Kalkwasser oder Ammoniak läfst sich als empirische Probe zur Ergänzung anderer Prüfungen namentlich dort verwenden, wo man Arachisöl und Olivenöl von anderen Ölen unterscheiden will. Die genannten beiden Öle zeichnen sich durch grofse Emulgierbarkeit, am meisten das Arachisöl, dann das Oliven- und Leinöl, aus. Letzteres kommt dabei nicht in Betracht, weil es sich durch Geruch und Farbe bereits unterscheidet. Das Olivenöl kann durch eine weitere mit NH_3 angestellte Probe identifiziert werden. — Die Emulgierprobe wird in einem graduierten Glascylinder (20 bis 25 ccm fassend) angestellt, indem man a. 4 ccm Öl mit 6 ccm Kalkwasser, b. 4 ccm Öl mit 6 ccm 10%ig. NH_3-Lsg. schüttelt und eine Stunde stehen läfst. Mit Kalkwasser bildet sich zumeist eine weifsliche Emulsion, die entweder bleibend ist oder sich trennt. Beständige Emulsion zeigen Arachis- und Olivenöl. Hat sich dagegen die wss. Fl. abgeschieden und auf der Oberfläche eine trübe Ölschicht, vielleicht noch zum Teil emulgiert, gebildet, so liegt Cotton-, Sesam- oder Ricinusöl vor. — Bei b. (der Ammoniakprobe) hat man zu beobachten, ob die dauernde Emulsion dünnflüssig wie Milch ist, oder dick, wie schwerfliefsender saurer Rahm. Arachisöl giebt mit NH_3 eine dünnflüssige, mit Olivenöl eine dickflüssige Emulsion, während Ricinus-, Sesam-, Cottonöl, die eigentlich nicht mehr in Betracht kommen, mit NH_3 nicht emulgieren.

Auf Ölgemische kann die Methode nicht angewandt werden, wie eine die Rk. der Ölgemische zusammenfassende Tabelle lehrt. Vf. betrachtet sie auch nur als Identitäts-

rk. u. verlangt nicht von ihr, daſs man Fälschungen damit nachweisen kann. Mitunter konnte sie aber zur Beurteilung beitragen, und zwar in den Fällen, wo die Bestimmungen der Jodzahl, Verseifungszahl etc. keine zweifellosen Resultate lieferten. (Helfenberger Annalen **1895**. 54—57. Berlin.) PROSKAUER.

Eugen Dieterich, *Die Glyceride und ihre Säuren.* Vf. hat die in seiner Sammlung befindlichen Öle und das aus ihnen hergestellte Fettsäuregemisch nach gleichen Methoden (Bestimmung von F., E., D^{90}., Jodzahl, Refraktometerzahl nach ZEISS bei 25, 40 und 50° C. und hin und wieder der Säure-, Ester- u. Verseifungszahl) untersucht, im Hinblick darauf, daſs man die Unterschiede zwischen beiden noch nicht vollständig kennt. Die Resultate sind in Tabellenform wiedergegeben. FF. u. EE. liegen bei den Fettsäuren höher, als bei ihren Fetten und Ölen, mit Ausnahme des Preſstalges, Rindertalges und der damit hergestellten Mischungen. — Die Fettsäuren weisen durchgehends niedrigere DD. auf, als die betreffenden Fette". Die Jodzahlen der Fettss. aus der gröſsten Mehrzahl der Fette und Öle lagen höher, als die Jodzahl der Fette und Öle selbst; nur bei einer geringen Anzahl war das Verhältnis umgekehrt. Ganz auffällige Unterschiede zeigten die Refraktometerzahlen, sofern dieselben bei den Fettss. durchgehends niedriger ausfielen, wie bei den unzersetzten Ölen und Fetten; sie sind wohl im stande, wenn man bei beiden Gattungen die Refraktometerzahlen bestimmt, zu Schlüssen zu führen. Bemerkenswert ist, daſs die Refraktometerzahlen um so niedriger sind, je höher der F. liegt. Dies zeigt sich besonders deutlich bei den Fettss. im Gegensatz zu den Ölen und Fetten, aus denen sie bereitet sind. Die Fettsäuren haben höhere FF. und um so niedrigere Refraktometerzahlen.

Ein aus *Himbeerkernen bereitetes Öl*, das angenehm nach Himbeeren roch, leicht erstarrte und in einen flüssigen und festen Anteil durch Filtrieren getrennt werden konnte, ergab folgende Zahlen (a. Himbeerkernöl, b. Fettss. daraus):

	D^{90}.	Jodzahl nach 24 Stunden	Refraktometerzahl 25°	40°	50°
a.	0,913	177,53 und 176,0	82,5	73,3	67,2
b.	0,893	175,36 und 175,23	68,0	59,2	53,2

(Helfenberger Annalen **1895**. 58—66. Berlin.) PROSKAUER.

F. Kraft, *Über Extractum Filicis.* Neben den bekannten Bestandteilen enthält das Extrakt einen bräunlichgelben, wachsartigen, leicht in h. A. oder PAe., wenig in sd. Ä. l. Körper, das *Filixwachs*, F. 69°. Dasselbe ist vorzugsweise in den an Filixs. armen Extrakten enthalten und bedingt die Trübung der bei der Extraktdarstellung erhaltenen Ätherperkolate. Darst.: Man behandelt das Extrakt mit dem gleichen Volum einer Mischung von 1 Volumteil Ä. und 2 Volumteilen A. u. läſst einige Tage stehen, worauf ein dicker Brei entsteht; derselbe wird abgesaugt u. das Wachs durch häufiges Lösen in h. A. oder PAe. unter Zusatz von Tierkohle, woraus es sich beim Erkalten wieder ausscheidet, gereinigt. — Das von EHRENBERG (**93**. II. 279) untersuchte äth. Öl dürfte nicht der wirksame Bestandteil des Extraktes (vergl. KOBERT, **93**. I. 269) sein. — Die Harze und die Filixs. bilden zusammen eine Gruppe; nach den vom Vf. noch nicht abgeschlossenen Unterss. bestehen die Harze aus dem aus der Filixgerbs. abgespaltenen Filixrot und aus weiteren Umwandlungsprodd. des letzteren. Mit der Filixsäure haben sich verschiedene Forscher, wie GRABOWSKY, DACCOMO (**88**. 1607; **94**. II. 279; **96**. I. 872), POULSEN (POULSSON, **91**. II. 673) beschäftigt. Letzterer hat an Stelle der früheren Filixs. zwei chemische Individuen aufgestellt: *Filicin*, krystallinische, gelbe Blättchen, F. 184,5°, ohne Wirkung, und

Filixsäure, amorphes, weifses Pulver, F. 125°, dem die alleinige Wirksamkeit zukommen soll. Die Filixs. kann man leicht durch Erhitzen ihrer konz. äth. Lsg. in Filicin überführen, letzteres ist als das Lakton oder Anhydrid der Filixs. anzusehen. Vf. ist mit diesen Ansichten nicht einverstanden u. hält beide Körper für chemisch identisch u. nur für physikalisch verschieden. Die amorphe Filixs. POULSEN enthält ein bei 80° schm. Harz, welches ihren F. herabdrückt; sie löst sich leicht in Ä. und setzt schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle ab. Filixs. und Filicin geben beide, in PAe. gel., mit trockenem NH_3 die gleiche, in W. unl. *Ammoniakverbindung*. — Die krystallisierte, mit Öl angeriebene Filixs. (= Filicin) passierte den Körper einer Bandwurmbehafteten ohne Wirkung.

Bestimmungsmethode der Filixsäure. 5 g Extract. Filicis werden mit einer Lsg. von 2 g K_2CO_3 in 40 g W. und 60 g 95%ig. A. $^1/_4$ Stde. lang geschüttelt, sofort 83 g davon in einen Scheidetrichter abfiltriert, mit 9 g verd. HCl, 50 g A. u. 35 g W. versetzt, geschüttelt, die wss.-alkoh. Schicht abgezogen, die Ätherlsg. nochmals mit 35 g W. gewaschen, das W. entfernt und die Ätherlsg. in einem tarierten 100 ccm-ERLENMEYER-Kolben abdestilliert und zuletzt mit Hilfe eines kleinen Handgebläses auf mindestens 2 g abgedampft. Der Rückstand wird in 1,5 g Amylalkohol h. gel., mit 5 g CH_3OH gemischt, langsam mit noch 25 g CH_3OH ausgefällt, über Nacht im Keller verschlossen stehen gelassen, durch ein tariertes Filter filtriert, der Nd. mit 10 ccm CH_3OH gewaschen und bei 60—70° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die erhaltene Filixs. giebt den Gehalt von 4 g Extrakt. — Der auf diese Weise ermittelte Filixsäuregehalt von acht verschiedenen Extrakten schwankte zwischen 0,6 und 10,4%. Die neuere Methode von DACCOMO und SCOCCIANTI (**96**. I. 872), nach welcher 12—43% Filixs. in verschiedenen Extrakten ermittelt wurde, ist unrichtig, indem nach derselben nichtnur der Filixsäuregehalt, sondern der Totalgehalt sämtlicher säureähnlich reagierender Körper, Filixs. und sogen. Harz ermittelt wird. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34**. 217—224. 19/6. Basel.) V. SODEN.

Analytische Chemie.

Ernst Beckmann, *Beiträge zur Prüfung des Honigs.* Der Nachweis von Stärkezucker im Honig schien früher keine Schwierigkeiten zu bieten, da man nur linksdrehende, zumeist aus Invertzucker bestehende Honige kannte. Seit Auffindung natürlicher rechtsdrehender Honige, welche bis fast zur Hälfte aus Dextrinen bestehen können, fehlt es jedoch an zuverlässigen Verff., die Stärkedextrine von den natürl. Honigdextrinen so scharf zu unterscheiden, dafs geringere Mengen von Stärkesirup im Honig unter allen Umständen nachzuweisen sind.

I. Abschnitt. Vorbereitende Untersuchung. (Mit **R. Müller** bearbeitet.) Blütenhonig verträgt Zusätze von 15—20% Stärkesirup oder von 15—20% Stärkedextrin, ohne dafs nach Vornahme der A.-Fällung nach KÖNIG und KARSCH (**96**. I. 384) eine Rechtsdrehung erhalten wird. Sowohl linksdrehende Blütenhonige wie rechtsdrehende Coniferenhonige und Rohrzucker enthaltende Honige lieferten nach der A.-Fällung Linksdrehung. Die A.-Fällungen (3,9—42,2%) zeigten sämtlich spezifische Rechtsdrehung von +41,7 bis +165,8. Die Ndd. waren stark zuckerhaltig. Die Honige ergaben bei der Inversion mit S. nach dem Ausfällen mit A. meist Rechtsdrehung durch Vermehrung der Dextrose auf Kosten des Dextrins. Nach Vergärung mit Prefshefe wurden stets rechtsdrehende Rückstände erhalten. Rechtsdrehung zeigten auch die vergorenen Prodd. nach der A.-Behandlung infolge Verschwindens der Lävulose. — Verhalten des Honigs und Stärkesirups gegen Methylalkohol und Aceton. Dextrose ist viel schwerer l. in Aceton als Lävulose. 10 g sd. Aceton l. 4,94 g Dextrose, während Lävulose in jedem Verhältnis gel.

wird. Auf 2 Teile Lävulose geht jedoch 1 Teil Dextrose in Lsg., so dafs Lävulose durch Aceton nicht isoliert werden kann. Während sich aber rechts- und linksdrehende Honige in Aceton und Methylalkohol bis auf wenige Flocken völlig lösen scheidet Stärkesirup oder mit demselben verfälschter Honig bei gleicher Behandlung reichlich dextrinartige Stoffe ab. Methylalkohol kann deshalb zum Nachweis von Stärkesirup in Honig dienen.

II. Abschnitt. Neue Beiträge zur Honigprüfung. (Bearbeitet mit Herm. Melzer.) A. Nachweis von Stärkesirup und Handelsdextrin mittels Methylalkohol und Jodlsg. 80 g Stärkesirup mit W. auf 80 ccm gebracht und mit Methylalkohol zu 1 l ergänzt, ergaben eine weifse Fällung, die nach wiederholtem Abdampfen mit Alkohol 31°/₀ eines nicht hygroskopischen Pulvers von schwach süfsem Geschmack lieferte, dessen wss. Lsg. mit hellgelber J-KJ-Lsg. Rotbraunfärbung ergab, was auf Erythrodextrin hindeutet. Mit diesem Stärkesirup versetzter Honig liefert ein feinflockiges Gerinnsel, das sich nie an die Gefäfswandung ansetzt. Handelsdextrin giebt bei Zumischung zum Honig ebenfalls starke Fällung auf Zusatz von Methylalkohol, J-KJ-Lsg. färbt jedoch intensiv rot bis violett, da Handelsdextrin Erythro- und Amylodextrin enthält. — B. Dialyse von Stärkesirup und Honig. Um die Diffusion zu beschleunigen und mit möglichst wenig W. auszukommen, benutzte Vf. den in Fig. 33 skizzierten *Diffusionsextraktionsapparat*. Statt der Hebervorchtung des Soxhletsextraktors dient zum Abflufs der Extraktlsg. das gerade oder hakenförmig gebogene Röhrchen *C*. An Stelle der Patrone kommt das unten geschlossene Glasrohr *E*, dessen Boden etwas eingedrückt ist, damit der Abflufs nach *C* unbehindert ist. Durch das sich oben trichterförmig erweiternde Rohr *F* wird das kondensierte Extraktionsmittel auf den Boden von *E* geleitet und gelangt beim Überfliefsen von *E* durch *C* in das Siedekölbchen *S*. Zur Aufnahme der zu dialysierenden Substanz dient das Faltenfilter *P* aus porenfreiem Pergamentpapier, das über den Rand von *E* hinausragt. Das Extraktionsmittel geht durch das Dampfrohr *D* zum Kühler *K* und nach Verflüssigung durch *F* nach *E*, von wo es an der Aufsenseite des Filters aufsteigt und durch Überlauf nach *S* zurückgelangt. Will man eine Erwärmung des Dialysators vermeiden, so leitet man die Dämpfe durch *L* seitlich in den Kühler.

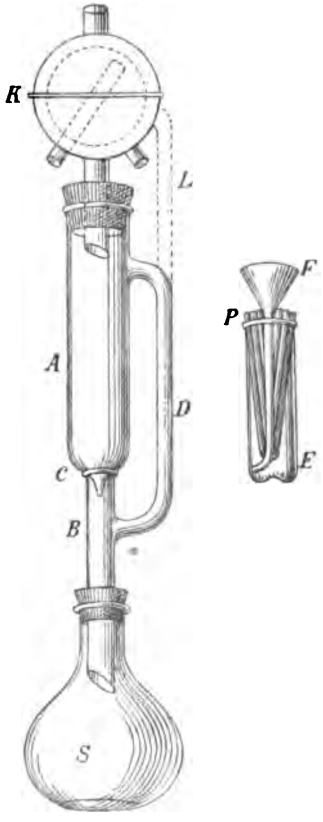


Fig. 33.

Bei Dialyse von Stärkesirup mit W. von Zimmertemperatur diffuntierte derselbe zwar weit langsamer als Honig, allein von Anfang bis zu Ende gingen Anteile der mit Methylalkohol fällbaren Dextrine durch die Membran, so dafs an eine scharfe Trennung von Honig- und Stärkedextrin nicht zu denken ist. Bei Diffusion mit W. von 50—70° diffundiert Stärkesirup zwar auch noch etwas langsamsr als Honig, jedoch schliefslich passieren alle Bestandteile die

Membran. Endlich bei Diffusion mit h. Methylalkohol passiert aller darin l. Honig die Membran, während der gesamte, in Methylalkohol unl. Teil in der Membran zurückbleibt. Die einfache Fällung mit Methylalkohol mit folgendem Abfiltrieren ist jedoch praktisch vorzuziehen. — C. Folgeweises Fällen mit Methyl- und Äthylalkohol. Bei Stärkesirup u. Handelsstärkezucker ruft A. nach der Methylalkoholfällung noch starke Fällungen (Gallisin, Isomaltose?) hervor. — D. Prüfung der verschiedenen Dextrine auf Vergärbarkeit. Die Dextrine aus Tannenhonig, Stärkesirup u. Stärkezucker (mit A. gefällt) vergären verschieden leicht. Am wenigsten angegriffen wird scheinbar der in Methylalkohol unl. Teil des Stärkesirups. Wenn auch die Honigdextrine schneller vergären als die Stärkedextrine, so ist die Diagnose von Verfälschungen durch das Gärverfahren doch unsicher. — E. Prüfung auf Stärkesirup und festen Stärkezucker mit Methylalkohol und Baryt. Zur Erkennung von festem Stärkezucker reicht die Behandlung des Honigs mit Methylalkohol und die J-Rk. nicht aus. Zur Charakterisierung eines Teiles der Stärkedextrine eignen sich deren Ba-Verbb. 1. Qualitative Prüfung. Man versetzt im Reagenzglas 5 ccm reiner 20%iger Honiglsg. mit 3 ccm 2%iger $Ba(OH)_2$-Lsg. und fügt zu der klaren Lsg. 17 ccm Methylalkohol. Bei reinem Honig bleibt die Mischung nach dem Umschütteln klar oder wird nur schwach flockig, bei Ggw. geringer Mengen von Stärkedextrin, Stärkesirup oder festem Stärkezucker entsteht eine deutliche Fällung. 2. Quantitative Prüfung. Man stellt eine Honiglsg. her, welche in 100 ccm 20 g (eventuell bis 50 g) Honig enthält, versetzt nach Soxhlet mit je 0,1% Holzschliff und Kieselguhr und filtriert durch ein trockenes Filter, bis ein funkelnd klares Filtrat erhalten wird. Alsdann verfährt man nach 1., setzt den Methylalkohol auf einmal zu u. filtriert nach kräftigem, einmaligem Durchschütteln unter Daumenverschlufs sofort den Nd. auf Asbest im tarierten, bei 55—60° getrockneten Gooch-Tiegel ab und wäscht nach einander mit 10 ccm Methylalkohol und 10 ccm Ä. nach. — Ausnahmsweise bereits beim Vermischen der Honiglösung mit $Ba(OH)_2$ auftretende Sulfat- oder Phosphattrübungen sind vor dem Methylalkoholzusatz durch Filtrieren zu beseitigen oder in besonderer Probe zu bestimmen.

Je 1 g Dextrin ergaben Gramme Fällung bei:

Dextrin	Stärkesirup	festem Stärkezucker
0,916	0,455	0,158.

Die qualitative Entscheidung, welches der Dextrine in einem Untersuchungsfalle im wesentlichen vorliegt, mufs durch besondere Rkk. herbeigeführt werden, z. B. durch die J-Rk. Helle J-KJ-Lsg. färbt Handelsdextrin rotviolett, Stärkesirupdextrin und Stärkesirup dunkelbraun, Stärkezuckerlsg. heller oder gar nicht. Coniferenhonig vermehrt die durch Stärkedextrine bewirkten Ba-Ndd. keineswegs. Es lassen sich immerhin noch Zusätze von 5—10% Stärkedextrin, 10—20% Stärkesirup und 30 bis 40% festem Stärkezucker in einem über 40% Honigdextrine enthaltenden Coniferenhonig nachweisen, noch geringere Beimengungen bei gewöhnlichen Honigen. Zusätze von „technisch reinem Dextrosezucker" wären durch Vergärung einer gröfseren Menge mit schwächerer Hefe (Bierhefe, Weinhefe, Saazer Hefe) und Prüfung des Lösungsrückstandes zu untersuchen; Zusätze von völlig reinem Trauben- oder Invertzucker werden sich zumeist dem Nachweis entziehen. — F. Honig mit Honigtau. Honigtau verhält sich ähnlich wie Stärkesirup nach obigen Rkk. — G. Honige, die von Bienen beim Verfüttern von Stärkesirup eingetragen werden. Wie schon v. Raumer zeigte, werden die Stärkesirupdextrine in Honigdextrine verwandelt, wahrscheinlich auch die Dextrine des Honigtaues und die Dextrine der Bierwürze. — H. Prüfung auf Rohrzucker und Melasse. Rohrzucker wird zwar nach Hefelmann (**94.** II. 584) nicht völlig invertiert von den Bienen, da jedoch nach v. Lippmann bis zu 16% Rohrzucker durch Rohrzuckeraufnahme aus

Zuckeraffinerien in den Bienenhonig gelangen können, so ist selbst bei einem beträchtlichen Rohrzuckergehalt nur mit Vorsicht auf Verfälschung zu schliefsen. — Leichter ist *Melasse* in Honig nachzuweisen. $Ba(OH)_2$-Lsg. u. Methylalkohol geben zwar nur unbedeutende Ndd., Bleiessig jedoch ruft schon für sich einen Nd. (Raffinose-Pb-Verb?) hervor, der sich nach Methylalkoholzusatz leicht abfiltrieren läfst. Bei Honigen, die auf Melassezusatz zu prüfen sind, verwende man höchstens 25%ig. Lsgg., da 50%ig. Lsg. reinen Honigs schon eine Pb-Fällung giebt. 10% Melasse sind selbst im Coniferenhonig noch auf diese einfache Weise zu entdecken (5 ccm Honiglsg., 2,5 ccm Bleiessig Ph. G. III und 22,5 ccm Methylalkohol). — Über den Nachweis von rohem Rübenzucker sowie von flüssigem Raffinadezucker stehen besondere Verss. noch aus. — Die beschriebenen Verff. lassen sich auch bei Konditorwaren, Limonade, Likören, Wein etc. mit Nutzen anwenden. Versetzt man entgeisteten Wein mit $Ba(OH)_2$-Lsg. und filtriert von dem Nd. ab, so giebt das Filtrat mit Methylalkohol bei Abwesenheit von Stärkesirup keinen Nd.; 10% Stärkesirup oder Stärkezucker liefsen sich bereits nachweisen, auch nachdem mit Prefshefe bei 25° 48 Stunden vergoren war. — Die eine Fülle neuer Resultate u. wichtigster Anregungen bietenden Unterss. sollen nach den verschiedensten Richtungen hin weiter fortgeführt werden. (Z. Anal. Chem. **35**. 263—84. [19/4.] Erlangen. Pharm. Inst.; Lab. f. angew. Chem., Kgl. Unters. Anst.; Sep. v. Vf.) HEFELMANN.

L. Heine, *Über die Molybdänsäure als mikroskopisches Reagens.* LILIENFELD u. MONTI (**98**. I. 50) haben als mkr. Reagens auf Phosphors. und gebundenen Phosphor die Molybdäns. angegeben. Die mit salpetersaurer Lsg. von Ammoniummolybdat behandelten Schnitte werden durch Pyrogallollsg. reduziert; die entstehende Blau- und Braunfärbung soll das Vorhandensein von Phosphor ergeben. Vf. zeigt, dafs nicht nur phosphorhaltige Substanzen, sondern auch phosphorfreie Eiweifskörper diese Rk. geben. Trotzdem empfiehlt Vf. die Rk., warnt aber, aus dem Gelingen derselben auf Phosphor zu schliefsen. — Die Technik der Methode ist folgende: 10 bis 20 μ dünne Celloidinschnitte werden aus 70%igem A. in salpetersaure Ammonmolybdatlsg. gebracht; nach 15 Stunden wird die Lsg. abgegossen, die Schnitte werden 5—6mal mit W. oder Salpeters. haltigem W. ausgewaschen u. 10—15 Sekunden in wss. oder alkoh. 5%ig. Zinnchlorüllsg. gelegt. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 132—36. 7/7. [16/4.] Marburg. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

Litteratur.

Lüpke, Dr. Robert, Oberlehrer am Dorotheenstädtischen Realgymnasium und Docent an der kaiserlichen Post- und Telegraphenschule zu Berlin. Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis. Zweite vermehrte Auflage. Mit 54 in den Text gedruckten Figuren. XI. und 186 SS. Berlin 1896. JULIUS SPRINGER.

Die in unserer Besprechung der ersten Auflage dieses Werkes (**96**. I. 75) hervorgehobenen Vorzüge haben sich rasch Geltung verschafft, denn schon wenige Monate nach dem Erscheinen derselben hat sich eine zweite Auflage nötig gemacht. Wir können nur wiederholen, dafs das Buch sowohl in fachwissenschaftlicher, als auch in pädagogischer Hinsicht vorzüglich bearbeitet und in gleicher Weise wie zum Selbststudium, so auch als Grundlage für den Unterricht auf das wärmste zu empfehlen ist. —*.

Poggendorff, Biographisch-litterarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften. Dritter Band, herausgegeben von **Dr. B. W. Feddersen** und **Prof. Dr. A. J. v. Oettingen**, Lex. 8°. 1. und

2. Lieferung, zusammen 192 Seiten. Leipzig 1896. JOHANN AMBROSIUS BARTH. — Preis pro Lieferung 3 M.

Nach mehr als 30-, ja fast 40-jähriger Pause feiert ein Werk seine Wiedererstehung, welches sich seiner Zeit einer besonders hohen Wertschätzung erfreute. Die ersten beiden, von POGGENDORFF selbst herausgegebenen Bände schliefsen mit den Jahren 1858, bez. 1863 ab u. enthalten, wie der Titel besagt: „Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern, Mineralogen etc. aller Völker u. Zeiten". Sie bilden ein bis zu dem genannten Zeitpunkte mit seltener Vollständigkeit und Gründlichkeit fortgeführtes, nie versagendes Hilfsmittel für jeden Forscher u. Freund der exakten Wissenschaften, dessen Benutzbarkeit durch das Fehlen einer Fortsetzung seitdem leider immer mehr beeinträchtigt wurde.

Mit um so gröfserer Freude ist es deshalb zu begrüfsen, dafs es der Verlagsbuchhandlung gelungen ist, in den Personen der Herren FEDDERSEN und VON OETTINGEN zwei Gelehrte zu gewinnen, denen man das Verdienst zuerkennen mufs, das Werk ganz im Geiste seines verstorbenen Begründers weiter geführt zu haben. In der That schliefst sich der vorliegende dritte Band nach Inhalt und Form seinen beiden Vorgängern vollkommen organisch an, so dafs sich beide Hälften in der Benutzbarkeit gegenseitig ergänzen. Die Ordnung der Autorennamen ist, „wie in dem älteren Werke" die alphabetische. Zuerst sind kurze biographische Notizen gegeben, soweit sich dieselben auf den wissenschaftlichen Lebenslauf des Autors beziehen. Dann folgt eine Aufzählung aller oder doch wenigstens der wichtigsten Schriften in Buchform und zuletzt ein Verzeichnis der in periodischen Schriften enthaltenen Abhandlungen, welche in möglichster Vollständigkeit wiedergegeben sind. Hierin sind die Herausgeber des dritten Bandes dem Beispiele POGGENDORFF's gefolgt, welcher in der Vorrede zu seinem ersten Bande sagt, dafs für ihn die Angabe der in Zeitschriften veröffentlichten Abhandlungen Gegenstand besonderer Sorgfalt gewesen sei, da diese „meistens von gröfserer Wichtigkeit für die Wissenschaft sind, als die selbständigen Werke". Dagegen ist in der Anordnung der Journallitteratur eine Abänderung insofern getroffen, als die einzelnen Abhandlungen nicht, wie bei POGGENDORFF, blos nach der Zeitfolge, sondern in alphabetischer Reihenfolge der Journale geordnet, und zugleich die Titel der letzteren, sowie die Bandnummern durch fettere Schrift hervorgehoben sind. Hierdurch wird die Übersicht ganz wesentlich erleichtert.

Der dritte Band soll zuvörderst nur die Jahre 1858—1883 umfassen u. zugleich Ergänzungen zu den beiden ersten Bänden bringen. Eine ziemlich grofse Anzahl von Biographien ist noch von POGGENDORFF selbst gesammelt worden, daher die Nachträge und Berichtigungen einen nicht unbeträchtlichen Raum im vorliegenden Bande einnehmen. Die beiden bis jetzt erschienenen Lieferungen umfassen die Namen d'ABONCOURT bis BREZINA, und der Umfang des 3. Bandes ist auf etwa 15 Lieferungen berechnet. Das in Aussicht gestellte rasche Erscheinen läfst auf eine baldige Vollendung des Ganzen hoffen. — Ein geplanter vierter Band soll die Jahre 1884—1900 umfassen.

ARENDT.

Schoop, Paul, Doktor der Naturwissenschaften. Die Sekundärelemente, auf Grundlage der Erfahrung dargestellt. Dritter Teil: Über den Zink-Kupfersammler und Zink-Bleisammler. Mit 3 Kurven und 61 Figg. 8°. X. und 204 SS. Halle a. S. 1896. WILHELM KNAPP.

Über den ersten und zweiten Teil dieses Werkes haben wir früher (**95**. II. 670 u. **96**. I. 75) berichtet. Der vorliegende dritte Teil behandelt: den Kupfer-Zink-Akkumulator mit Kali- oder Natronlauge als erregende Fl. u. Kupferoxyd-, bez. Kupferoxydul als depolarisierende Substanz (LALANDE's Element, DESMAZURES' Sekundärelement); verschiedene Gutachten über den WADELL-ENTZ-Akkumulator; über die Lösung von Zinkoxydkali; über Zirkulationsvorrichtungen an elektrolytischen Apparaten; Zink-Blei-Akkumulator (Element von REYNIER: Zink, Schwefels., Bleisuperoxyd); Gasakkumulatoren und verschiedene andere Sekundärelemente. Schliefslich bespricht der Vf. noch folgende Gegenstände: Elektrische Beleuchtung von Eisenbahnwagen, Schiffe mit Akkumulatorenbetrieb und Strafsenbahnwagen mit Akkumulatorenbetrieb. — Auch dieser Band ist reich an Thatsachen und Erfahrungen, welche für die Herstellung, Leistungsfähigkeit und praktische Verwertung der Akkumulatoren von Bedeutung sind.

—*.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen aus Diamidosulfosäuren der Benzolreihe.* Bei der Behandlung von Benzidin- oder Diamidostilbensulfos. mit alk. Oxydationsmitteln entstehen Azokörper. Die so erhaltenen Prodd. färben ungebeizte Baumwolle in gelborangen Tönen. Die Wahl des Oxydationsmittels u. die Versuchsbedingungen sind jedoch nicht ganz ohne Einfluſs auf die Eigenschaften und die Nuance des resultierenden Farbstoffes. Diese Farbstoffe enthalten im Gegensatze zu den Prodd. des Patentes Nr. 65 402 meist noch freie Amidogruppen, was insofern technisch wichtig ist, als diese Farbstoffe in Substanz oder nach dem Ausfärben auf der Faser diazotiert und mit Phenolen und Aminen zu neuen Farbstoffen vereinigt werden können. Zur Oxydation dienen unterchlorigsaure Salze, Persulfat, Bleisuperoxyd, Ferricyankalium u. ähnliche. (Patentbl. **17**. 327. DRP. 86 108. 20/8. 93.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von basischen Farbstoffen und deren Sulfosäuren aus substituierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen.* Das Verfahren des Hauptpatentes Nr. 78 497 und seines ersten Zusatzes Nr. 79 189 läſst sich auch auf die in den Patentschriften Nr. 77 866 und 78 854 beschriebenen, zweifach substituierten m-Naphtylendiamine und deren Sulfoss. unter Erzielung wertvoller, roter bis blauer Azinfarbstoffe ausdehnen. Das Verfahren zur Darst. der Farbstoffe aus diesen m-Naphtylendiaminderivaten u. den Nitroso-, bezw. Azoverbb. der aromatischen Amine, wobei an Stelle der Nitrosoverbb. auch die Chinonimide verwendet werden können, ist ganz analog dem im Haupt- und ersten Zusatzpatent beschriebenen. Auch hier können die zunächst resultierenden unl. oder schwerlösl. Prodd. durch Behandeln mit Sulfonierungsmitteln leichter lösl. gemacht werden. Die Amidoazokörper können auch durch solche Azokörper ersetzt werden, die keine Amidogruppe enthalten, z. B. Azobenzol. (Patentbl. **17**. 349. DRP. 86 222. 3/10. 93. — III. Zus.-Pat. zu 78 497. 15/4. 93.; vgl. C. **95**. I. 520 u. II. Zus.-Pat. zu 80 778; vgl. C. **95**. II. 269.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von basischen Azinfarbstoffen und deren Sulfosäuren aus substituierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen.* In den ersten drei Zusätzen zum Patent Nr. 78 497 (Patentschriften Nr. 79 189, 80 778 und vorst. Nr. 86 222) wurde gezeigt, daſs beim Erwärmen der substituierten m-Naphtylendiamine oder ihrer Sulfoss. mit Azoverbb. — gleichviel, ob diese letzteren basische Gruppen enthalten oder nicht — bei Ggw. eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels (wie z. B. A. oder Eg.) blaue bis blaurote Azinfarbstoffe der Rosindulinreihe entstehen. Bei Anwendung neutraler oder basischer Lösungs- oder Verdünnungsmittel, wie z. B. Phenol oder Anilin, und bei Temperaturen über 100° werden andere Farbstoffe gebildet, indem wahrscheinlich das aus der Azoverb. abgespaltene Amin oder das Verdünnungsmittel an der Rk. mit teilnimmt. Die so entstehenden violettroten bis blaugrünen Farbstoffe gehören zu den Rosindulinfarbstoffen, wie die im Hauptpatente u. den ersten drei Zusätzen beschriebenen. (Patentbl. **17**. 349. DRP. 86 223. 17/12. 93. — IV. Zus.-Pat. zu 78 497. 15/4. 93.; vgl. C. **95**. I. 520 u. III. Zus.-Pat. zu 86 222 vorst.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Azinfarbstoffen aus substituierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen.* Die Farbstoffe, welche nach dem Hauptpatent Nr. 78 497 und dessen Zusätzen Nr. 80 778 und 86 222) durch Kondensation von Nitrosoverbb. sekundärer oder tertiärer Amine mit substituierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen und deren Sulfoss. entstehen, können auch durch gemeinsame Oxydation der den Nitrosoverbb. entsprechenden p-Diamine mit den genannten α_1-β_2-Naphtylendiaminderivaten gewonnen werden. Als Oxydationsmittel können Dichromate, Eisenchlorid, Superoxyde etc. Verwendung finden. (Patentbl. **17**. 349. DRP. 86 224. 27/2. 94. — V. Zus.-Pat. zu 78 497. 15/4. 93.; vgl. C. **95**. I. 520 und IV. Zus.-Pat. zu 86 223 vorst.)

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung beizenfärbender, diazotierbarer Monoazofarbstoffe.* Indem man die Diazoverbb. von aromatischen Carbonss. mit SS. aus der Reihe der Naphtylaminsulfoss., Amidonaphtol-

sulfoss. und Amidonaphtoläthersulfoss. an Stelle der im Patent Nr. 68 529 benutzten Sulfoss. des α_1-α_4-Dioxynaphtalins, bezw. α_1-α_4-Amidonaphtols kombiniert, erhält man Farbstoffe für Wolle, welche, besonders unter Verwendung metallischer Beizen, sehr wertvoll sind, zugleich aber auch, analog den in der genannten Patentschrift beschriebenen Prodd., sich vorteilhaft für Druckereizwecke eignen, da dieselben in Form ihrer Metalllacke auf der Baumwollfaser fixiert, gleichfalls direkt weiter diazotiert u. mit den üblichen Komponenten unter Erzielung ähnlicher Effekte gekuppelt werden können. Wertvolle Resultate sind bis jetzt bei Verwendung der folgenden Amidobenzoëss. erhalten worden: o-Amidobenzoës., m-Amidobenzoës., p-Amidobenzoës., p-Amidosalicyls. (COOH : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5) und Amido-p-oxybenzoësäure (aus p-Oxybenzoës. durch Nitrieren und Reduzieren). Als zweite Komponenten haben sich besonders die folgenden Sulfoss. der Naphtalinreihe, welche die Sulfogruppen in β-Stellung enthalten, geeignet erwiesen: α-Naphtylamin-o-monosulfos. (Pat. Nr. 56 563), Clève's α-Naphtylaminsulfos. β, Clève's α-Naphtylaminmonosulfos. δ, Amidonaphtolmonosulfos. γ u. α-Amido-β-naphtoläthyläther-β-monosulfos. Die durch Kuppeln der vorgenannten Komponenten gewonnenen Farbstoffe erzeugen auf gewöhnlicher Wolle gelbe oder rötlich gelbe, nur wenig untereinander differierende Färbungen, auf chromgebeizter Wolle rötlich gelbe oder braune Nuancen. (Patentbl. **17**. 364. DRP. 86 314. 28/1. 92.)

Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung eines Baumwolle direkt färbenden, sekundären Disazofarbstoffes.* Ein technisch wertvoller, Baumwolle direkt färbender, sekundärer Disazofarbstoff wird erhalten, wenn man das aus der Diazoverb. der Dehydrothio-p-toluidinsulfos. durch Kuppeln mit α_1-Naphtylamin-β_3-sulfos. entstehende Amidoazoprod. weiter diazotiert, mit Phenol kombiniert und schliefslich den so entstandenen Farbstoff alkyliert. Der Farbstoff liefert auf Baumwolle rotbraune Nuancen, welche säure- und alkaliecht sind und hinsichtlich ihrer Lichtechtheit und Chlorechtheit alle bis jetzt bekannten ähnlich färbenden Baumwollfarbstoffe übertreffen. (Patentbl. **17**. 364. DRP. 86 420. 27/10. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone.* An Stelle der im Hauptpatent angewendeten Oxyanthrachinone können die Kondensationsprodd. von 1 Mol. eines Di-, Tri- oder Polyoxyanthrachinons und 1 Mol. eines primären aromatischen Mono- oder Diamins mit beliebigen primären aromatischen Mono- oder Diaminen unter Zusatz von sauren oder neutralen Kondensationsmitteln erhitzt werden. Man kann Disubstitutionsprodd. darstellen, welche verschiedene Aminreste enthalten. Die Kondensation von Oxyanthrachinonen und deren Derivaten mit primären aromatischen Aminen läfst sich auch ohne die Beihilfe eines Kondensationsmittels, durch alleinige Einw. einer erhöhten Temperatur bewerkstelligen. In diesem Falle verläuft jedoch die Rk. erheblich schwieriger und langsamer und erfordert eine höhere Temperatur, als bei Anwendung der im Hauptpatent genannten Hilfssubstanzen. (Patentbl. **17**. 380. DRP. 86 539. 24/2. 95. — Zus.-Pat. zu 86 150. 14/10. 94.; vgl. C. **96**. I. 1286.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Chinizarin aus β-Oxyanthrachinon durch Einwirkung von Schwefelsäure bei Gegenwart von salpetriger Säure und Borsäure.* β-Oxyanthrachinon, gel. in Schwefelsäuremonohydrat, wird mit Bors. und Natriumnitrit erwärmt, bis die Lsg. sich intensiv gelbrot gefärbt hat, und reichliche Mengen Chinizarin durch das Spektrum nachzuweisen sind. Man läfst hierauf erkalten, giefst in W., kocht auf u. filtriert. Aus der erhaltenen Paste wird das mitgebildete Purpurin durch Aluminiumsulfatlsg. ausgezogen. Der Rückstand wird getrocknet und aus Eg. umkrystallisiert, wodurch man das Chinizarin in reiner Form erhält. (Patentbl. **17**. 380. DRP. 86 630. 18/6. 95. — VI. Zus.-Pat. zu 79 768. 20/7. 93.; vgl. C. **95**. I. 1015 u. V. Zus.-Pat. zu 84 505; vgl. C. **96**. I. 632.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauer, beizenfärbender Thiazinfarbstoffe.* An Stelle der α_1-β_1-Naphtochinon-α_2-sulfosäure (Patent Nr. 84 849) wird α_1-β_1-Naphtochinon mit den alkylsubstituierten p-Phenylendiaminthiosulfosäuren kondensiert. (Patentbl. **17**. 400. DRP. 86 717. 29/6. 93. — IV. Zus.-Pat. zu 83 046. 22/11. 92.; vgl. C. **95**. II. 1064 u. III. Zus.-Pat. zu 84 849; vgl. C. **96**. I. 1039.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a/M., *Darstellung scharlachroter Farbstoffe der Safraninreihe.* Scharlachrote Farbstoffe der Safraninreihe werden durch Einw. der Salze von nicht substituierten p-Amidoazokörpern auf p-Dimethylamido-o-toluidin, bezw. dessen Salze bei erhöhter Temperatur u. bei Ggw. indifferenter Lösungs- oder Verteilungsmittel erhalten. (Patentbl. **17**. 380. DRP. 86 608. 7/10. 92.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a/M., *Darstellung violettblauer basischer Farbstoffe.* In dem Verf. des Patentes Nr. 82 233 werden die dort verwendeten p-Amidoazokörper durch Benzolazo-α-naphtylamin oder Benzolazoäthylnaphtylamin ersetzt. (Patentbl. **17**. 400. DRP. 86 706. 17/6. 93. — VII. Zus.-Pat. zu 62 367. 27/8. 90.; vergl. C. **92**. II. 384 und VI. Zus.-Pat. zu 82 233; vergl. C. **95**. II. 856.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Farbstoffen aus Flavo- und Anthrapurpurinsulfosäure.* Statt der im Hauptpatent benutzten Purpurinsulfos. wird die Lsg. von Flavo- und Anthrapurpurinsulfos. in konz. oder schwach rauchender Schwefels. bei niederer Temperatur mit Salpeters. oder geeigneten Nitraten behandelt. (Patentbl. **17**. 309. DRP. 86 151. 2/8. 95. — Zus.-Pat. zu 84 774. 10/5. 95.; vgl. C. **96**. I. 1087.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus substituierten Fluoresceïnen.* Die Überführung der substituierten Fluoresceïne in cöruleïnartige Farbstoffe gelingt mit 20%ig. rauchender Schwefels. schon bei mäßsiger Temperatur (125—130°) vollständig. Sekundäre Rkk. und Zerss. werden vermieden, und man erhält kräftige, gegen Luft, Licht und Seife sehr beständige, grüne bis graue Farbstoffe in guter Ausbeute. Den Anhydridgehalt des verwendeten Oleums kann man innerhalb weiter Grenzen variieren; nach der Stärke des Oleums richtet sich die Höhe der Temperatur und die Dauer des Erhitzens. (Patentbl. **17**. 363. DRP. 86 225. 17/3. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen aus Diamidophenylazimidobenzol.* Das aus dem Dinitrodiphenylamin durch Reduktion, salpetrige Säure, Nitrierung u. nochmalige Reduktion erhältliche Diamidophenylazimidobenzol läfst sich leicht in eine sehr lösliche Tetrazoverb. verwandeln und dann mit den üblichen Azofarbstoffkomponenten nach Art des Benzidins zu einfachen und gemischten Disazofarbstoffen vereinigen. Die Farbstoffe aus Diamidophenylazimidobenzol haben im allgemeinen grofse Ähnlichkeit mit denen der Patente Nr. 68 237 und Nr. 70 983 aus Imidazolbase; sie teilen mit jenen die leichte Löslichkeit in W., die Echtheit gegen die Wirkung des Lichtes und der Seife, die geringe Säureempfindlichkeit. Sie übertreffen sie indessen noch in der Reinheit und Ausgiebigkeit der Färbungen, sowie auch in der Affinität zur Faser, insofern als die Farbbäder nahezu gänzlich erschöpft werden. Überdies haben sie die ganz besonders schätzenswerte Eigenschaft, gemischte Gewebe, wie Halbwolle und Halbseide, sehr gleichmäfsig anzufärben. (Patentbl. **17**. 380. DRP. 86 450. 14/4. 95.)

E. Hölken & Co, Rheinische Copsfärbereigesellschaft, Barmen, *Erzeugung von Echttürkischrot und Echttürkischrosa auf vegetabilischen Gespinnsten in aufgewickeltem Zustande.* Es wird mit einer alkalischen Lsg. von Alizarin gemäfs Patent Nr. 54 057 gefärbt, und zwar in der Weise, dafs man das geölte Material vor dem Färben beizt, das Färben in einer kalten Lösung von Alizarin in einem Alkalicarbonat vornimmt, deren Konzentration den Beizgrad übersteigt und welche so grofse Mengen überschüssiges Alkalicarbonat enthält, dafs die Bildung des Farblackes dadurch nach Belieben verzögert werden kann, und dafs das überschüssige durch die Beize nicht als Farblack zu bindende Alizarin durch mechanische Extraktion und das alkalische Lösungsmittel durch Absäuern entfernt wird. (Patentbl. **17**. 342. DRP. 86 142. 25/11. 93.)

Schlufs der Redaktion: den 28. Juli 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 8. 19. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. Liebenow, *Zur Theorie der Bleiakkumulatoren.* II. Zur Stütze seiner **96.** I. 349 aufgestellten Theorie bringt Vf. einen experimentellen Beweis für die Existenz von PbO_2-Ionen, dessen Prinzip aus folgender Deduktion ersichtlich: Die Verb. $Pb(KO)_2$ in wss. Lsg. als Doppeloxyd $PbO.K_2O$ würde sich ionisieren nach $Pb(OH)_2$, $2KOH = \overset{++}{Pb} + 2\overset{+}{K} + 4\overline{OH}$, als bleiigsaures Kali jedoch nach $K_2PbO_2 = 2\overset{+}{K} + \overset{--}{PbO_2}$. Ist nun bei Durchgang des Stromes durch KOH-Lsg. an einer von den Elektroden entfernten Stelle PbO in der Lauge gel., so wird sich, von der Diffusion abgesehen, diese Stelle im Sinne des positiven Stromes verschieben, wenn Pb als einfach metallische positive Ionen vorhanden, jedoch in entgegengesetzter Richtung, wenn zusammengesetzte negative PbO_2-Ionen im unzers. Elektrolyten existieren. In ein Gefäfs, enthaltend mit PbO gesättigte Normalalkalilauge, wurden drei unten mit Membran verschlossene Cylinder eingesenkt u. mit Normalalkalilauge so weit gefüllt, dafs das Niveau der Fl. in- und aufserhalb der Cylinder gleich war. In den ersten und dritten Cylinder wurden die Elektroden eingeführt, der mittlere diente zur Bestimmung des durch Diffusion in die Cylinder eindringenden Pb. Nach zweistünd. Einw. eines Stromes von 0,3 Amp. war das Niveau im negativen Cylinder um etwa $^3/_4$ mm gestiegen, im neutralen unverändert, im positiven um $^3/_4$ mm gefallen. Nach Zusatz von Na_2S-Lsg. in die Cylinder zeigte sich im negativen u. neutralen Cylinder eine leichte, kolorimetrisch gleichwertige Bräunung, im positiven reichlicher Nd. von PbS. In mehrfacher Weise abgeändert, ergab der Vers. stets das gleiche Resultat, die Wanderung des Pb entgegen der Richtung des positiven Stromes. Damit ist die Existenz der PbO_2-Ionen erwiesen. Für PbN_2O_6 in wss. Lsg. ist nun neben der Spaltung in $\overset{++}{Pb}$ und $\overline{NO_3}$, wenn auch in geringerem Betrage, die Spaltung $2PbN_2O_6 + 2H_2O = \overset{++}{Pb} + 4\overset{+}{H} + \overset{--}{PbO_2} + 4\overline{NO_3}$ anzunehmen. Es sei aus der Arbeit noch erwähnt, dafs einfaches Baumwollgewebe, mit KOH-Lsg., D. 1,4, merzerisiert, ein vorzügliches Diaphragma für starke Lauge bildet, in verd. Lauge wird sie erst nach vielen Stunden wieder durchlässig. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **2.** 653 bis 655. 20/6.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Cavalier, *Messung der Esterifizierungswärme durch Einwirkung von Säurechlorid auf Natriumalkoholat.* Durch Einw. von $POCl_3$ auf Natriumalkoholat entsteht fast quantitativ der Phosphorsäuretriäthylester, K_{80}. 116°, nach der Gleichung:

$$POCl_3 + 3C_2H_5ONa = PO_4(C_2H_5)_3 + 3NaCl$$

Die Bildung von Natriumphosphat und Äthylchlorid wurde dabei nicht beobachtet. Diese Reaktion wurde daher zur Messung der Esterifizierungswärme benutzt. Nachdem zuerst die Lösungswärme des Na in A. festgestellt war, wurde für die obige Gleichung eine Reaktionswärme von +109,77 Cal., dann für die Lösungswärme des Triäthylphosphats in absol. A. der Wert von —0,2 Cal. für 1 Mol. ermittelt.

Aus den ermittelten Werten und aus anderen bekannten Zahlen wurde dann für Esterifizierungsgleichung der Wert:

H_3PO_4 (kryst.) + $3C_2H_5OH$ = $3H_2O$ (fl.) + $(C_2H_5)_3PO_4$ (fl.) . . . . . —9,4

berechnet. Die vollständige Esterifizierung der Phosphorsäure entspricht also Wärmeabsorption von 9,4 Cal., für eine C_2H_5-Gruppe ergiebt sich also der 3,1 Cal., welche Zahl mit dem bei Bildung organischer Ester erhaltenen (—2,0 Cal. für Essigsäureäthylester) vergleichbar ist. Vorstehende Rk. kann ve gemeinert werden, besonders in den Fällen wird dieselbe anwendbar sein, wenn direkte und vollständige Esterifizierung und Verseifung nicht möglich ist. (C. l'Acad. des sciences **122**. 1486—88. [22/6.*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **5**. 932-

H

J. Aloy, *Thermische Untersuchungen über Uranverbindungen.* Vff. hat fol Lösungswärmen von Uransalzen bestimmt: Nitrat, $(NO_3)_2UO_2$ + $3H_2O$: —3,7 Sulfat, $SO_4(UO_2)$ + $3H_2O$: +5,1 Cal., Chlorid, UO_2Cl_2 + H_2O: +6,05 Cal., Chro $CrO_4(UO_2)$ + $5^1/_2H_2O$: —6,3 Cal., Acetat, $(C_2H_3O_2)_2(UO_2)$ + $2H_2O$: —4,3 Doppelsalz mit Kaliumchlorid, $UO_2Cl_2.2KCl$ + $2H_2O$: +2 Cal., Doppelverb. Ammoniumacetat, $(C_2H_3O_2)_2UO_2$ + $C_2H_3O_2NH_4$ + $6H_2O$: —3,8 Cal.

Ferner wurden die Bildungswärmen einer Reihe von Salzen bestimmt:

$UO_2.H_2O$	+ HCl	(2 Mol. auf 4 Liter)	+8,4 Cal.
„	+ HBr	(2 „ „ „ „)	+8,8 „
„	+ HNO_3	(2 „ „ „ „)	+8,4 „
„	+ H_2SO_4	(1 „ „ „ „)	+9,5 „
„	+ $C_2H_4O_2$	(2 „ „ „ „)	+7,5 „

Wenn man diese Resultate mit den bei anderen Metallhydraten gewonn vergleicht, so sieht man, dafs die Bildungswärmen der Uranylsalze, wenn man Hydrat $UO_2.H_2O$ ausgeht, niedriger sind, als die der Zink- und Bleisalze und den Verbindungswärmen der Ferri- und Chromihydrate nähern. (C. r. d. l'Acad. sciences **122**. 1541—43. [29/6.*] Toulouse. Fakultät der Wissenschaft. Laborat. Sabatier.) H

Friedrich Brandstätter, *Chemische und physikalische Schulversuche.* 1. Nac weis brennbarer Gase im dunklen Kern einer Kerzenflamme. Vf. verbi zwei gleich grofse Spitzballons von der Gestalt des oberen Teiles eines Scheidetrich mittels eines Kautschukschlauches, füllt den einen Ballon, welcher sich an dem meinsamen Stativ weiter unten befindet, mit W. und führt dieses dann in den h befindlichen Ballon durch Heben über. Ist letzterer bis zum oberen Tubus, dem in demselben befindlichen Stopfen gefüllt, so wird durch Schliefsen eines dem Schlauche befindlichen Quetschhahnes ein Zurückfliefsen des W. verhin Eine in der Bohrung des Stopfens befindliche gebogene Glasröhre wird nun mit Ende in den dunklen Kern einer Kerzenflamme gebracht u. hierauf der Quetsch vorsichtig geöffnet, so dafs das W. in den wieder weiter unten befindlichen Spitzb abfliefst, und die Gase in den oberen eingesogen werden. Letztere treten beim maligen Heben des unten befindlichen Spitzballons aus der Mündung des Gla aus und brennen mit hellleuchtender Flamme.

2. Bildung von Salmiak aus Ammoniak und Chlorwasserstoff. gleich grofse, mit je zwei Hälsen versehene Woulf'sche Flaschen *a* (Inhalt: k Salzs.) und *b* (Inhalt: konz. Salmiakgeist) werden mittels Glasröhren u. Kautsch schläuchen (s. Fig. 34) teils mit einem leeren Trockenturm *c*, teils mit einer Röh zum Einblasen von Luft verbunden. Wird nun durch letztere ein Luftstrom ei blasen, so passiert derselbe infolge der Gabelung bei *f* und der in die Fll. hin ragenden Röhren *d* beide Lsgg., deren Gase sich im Gabelrohr *i* vereinigen, so

sich der Trockenturm mit weifsen Salmiaknebeln anfüllt, die dann bei kontinuierlichem Blasen in starken Wolken, bei stofsweisem Blasen in Form von sich rotierend stets erweiternden Ringen aus dem Halse des Trockenturmes *k* entweichen. Das Gabelrohr *i* kann auch direkt durch den Stopfen im Tubus von *c* befestigt werden.

3. Schwefelkohlenstoff-Stickoxydgaslicht. Vf. benutzt hierzu ein von jedem Spengler leicht anzufertigendes Messingnäpfchen (siehe Fig. 35) von ca. 3 cm Durchmesser und 3 cm Höhe, durch dessen Zentrum im Boden ein fest gelötetes, im Innern bis zur Mündungshöhe reichendes Messingröhrchen von Federkielweite geht. Durch letzteres wird das Näpfchen vertikal befestigt u. mittels Schlauch von einem Gasometer aus der Flamme Stickoxydgas, resp. besser Sauerstoff zugeführt. Man füllt das Näpfchen mit Schwefelkohlenstoff, entzündet denselben u. läfst dann, nachdem die Flamme infolge Siedens des Schwefelkohlenstoffs zu einem hohen Kegel sich erhoben hat, durch Öffnung des Gasometerhahnes Sauerstoff zutreten. Man erhält so eine ca. 5 Min. währende Flamme mit intensiv violettem Lichte, welche bedeutende chemische Wirkungen auszuüben vermag. Explosionsgefahr ist ausgeschlossen.

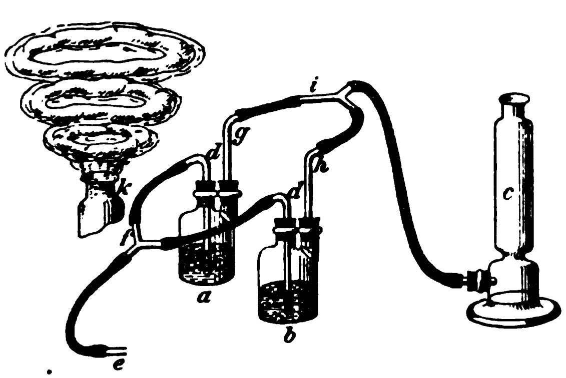


Fig. 34.

Fig. 35.

4. Einfacher Knallgasapparat. Eine dreihalsige Woulf'sche Flasche wird ca. 15 mm oberhalb des Bodens mit einer Höhenmarke (3) versehen und der obere Raum in drei gleiche Volumteile (Teilstriche 1, 2) geteilt. Die Hälse sind mit durchbohrten Stopfen versehen, und geht durch den mittleren ein Scheidetrichter bis zum Boden, durch einen seitlichen eine knieförmig gebogene Glasröhre ebenfalls bis auf den Boden, durch den anderen seitlichen Hals ein gleichfalls rechtwinklig gebogenes Rohr mit Glashahn bis eben durch den Stopfen. Der ganze App. wird mit W. gefüllt, der Hahn des Scheidetrichters dann geschlossen u. dann durch die Hahnröhre zunächst Wasserstoff bis zur Marke 2, hierauf Sauerstoff bis zur Marke 3 durch Schlauchverb. mit Gasometern eintreten gelassen. Das verdrängte W. fliefst durch die zweite Knieröhre ab. Zur Benutzung wird letztere mittels Schlauch und Glasstäbchen geschlossen, und die beiden Hähne werden geöffnet.

5. Verbrennung des Ammoniakgases. Man übergiefst in einer mit Trichterrohr versehenen Gasentwicklungsflasche Aluminiumblechschnitzel mit w., mäfsig konz. Kalilauge, entzündet den sich entwickelnden Wasserstoff an der Spitze eines mit Platinende versehenen Glasrohres, giefst dann behutsam konz. wss. Ammoniak durch das Trichterrohr ein, worauf eine prächtige, hohe (1—2 dm) Ammoniakflamme, die ruhig weiter brennt, von der charakteristischen gelben Färbung sich zeigt. Zur Vermeidung des Ansammelns von W. im Abzugsrohre wird dessen inneres Ende mit einem kleinen, durch eingekerbten Kork befestigten Probierglase versehen.

6. Darstellung u. Verbrennung von Acetylen. Man läfst auf in ein schmalen, hohen Pulverglas (ca. 200 ccm Inhalt) befindliches Calciumcarbid (15– 20 g grobes Pulver) mittels eines Scheidetrichters, welcher in einer Bohrung Kautschukstopfens angebracht ist, tropfenweise W. einwirken. Das hierbei in gleichmäfsigen Strome durch eine gebogene, in der zweiten Bohrung des Stopf befindliche Glasröhre abstreichende Acetylen tritt durch eine Hahnröhre in den einer mit gesättigter Kochsalzlsg. gefüllten u. am Boden mit einem Tubus vers Flasche ein. Diese steht mittels des Tubus mit einer gleichgrofsen, ebenfalls Boden tubulierten Flasche (ca. 5 l Inhalt), welche während der Füllung auf gl Höhe gebracht wird, in Verb. Das in die erste Flasche eindringende Acetylen drängt die Kochsalzlsg., so dafs diese durch die Tuben und Schlauchverbindung die zweite Flasche eintritt. Ist die erste Flasche mit Acetylen gefüllt, so schl man den Hahn, stellt die nun mit Salzlsg. gefüllte Fl höher, verbindet die Hahn mit einem Gebläsehahn, dessen Rohrende mittels K schukschlauches ein Schm lingsbrenneransatz aus Sp stein befestigt ist. Beim brennen des reinen Acety welches beim Öffnen des H durch den Druck der ein menden Salzlsg. entweicht, sich die stark rufsende Fla Leitet man dann Luft mit Gebläses ein, so hört das R auf, und die Flamme wird tensiv blendend-weifs. D Einleiten des Acetylens in moniakalische Silbernitratl entsteht sofort ein flockiger von Acetylensilber, welches getrocknet teils durch Sc mit einem Hammer, teils d Aufstreuen auf erhitztes B blech zur Verpuffung bringt.

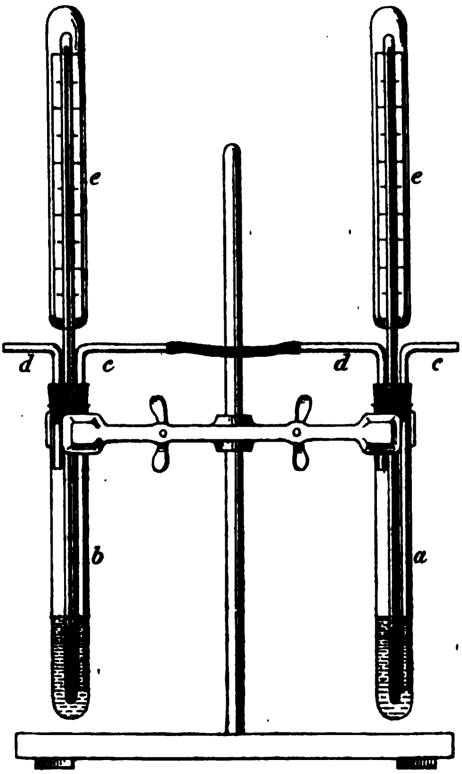


Fig. 36.

7. Ein Versuch üb Verdunstungskälte Kondensationswärme. Demonstrierung der Thats dafs beim Übergang eines pers vom flüss. in den D zustand dieselbe Wärme gebunden, als bei dem umgekehrten Vorgang frei wird, befestigt man zwei gl grofse, weithalsige Probiergläser *a* und *b* (Fig. 36) ca. 1 dm von einander an Stativ, füllt das Glas *a* zu $^1/_3$ mit konz. Ammoniaklsg., das Glas *b* zu $^1/_3$ mit rei W., leitet dann durch den Apparat auf dem Wege *cadcbd* einen mäfsigen L strom, wobei ein Teil Ammoniak in *a* verdunstet (Übergang des flüssigen in gasförmigen Zustand) und in *b* wieder absorbiert (Übergang vom gasförmigen in flüssigen Zustand) wird. In der ersten Minute kann man ein Fallen des De strationsthermometers *e* in *a* von 18° auf 6° und gleichzeitiges Steigen des Th

meters *e* in *b* von 18° auf 30° konstatieren. (Z. Physik.-chem. Unterr. 9. 171—75. Juli. Pilsen.) WACHTER.

Anorganische Chemie.

J. Graftiau, *Der Stickstoffgehalt des Rauhreifes.* Vf. stellte während der starken Kälte im Februar 1895 Verss. an über die Menge u. den Stickstoffgehalt des durch den Frost an den Bäumen erzeugten Reifnd. Die vorsichtig abgebrochenen Zweige wurden über Papier durch Klopfen vom Reif befreit u. letzterer gewogen u. analysiert. Ein ganzer Strauch von Betula rotundifolia, der im ganzen etwa in 1,5 cbm hineinpaßte, war mit 1,755 kg Rauhreif bedeckt. Der Gehalt des Reifes an N betrug 5,2 mg im Liter. In früheren Jahren wurde in Gembloux als Mittelwert 7,52 mg gefunden. Wenn man die Gesamtheit der Äste eines Hektar Waldes als mindestens 100 000 cbm umfassend annimmt, so werden von denselben etwa 100 000 kg Rauhreif mit einem Gehalt von 500—800 g N gesammelt. (Bullet. de l'association belg. 1895; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 25. 361. Juni. [Ref. NEUBAUER].) HAEFCKE.

Paul Sabatier, *Über die blaue Nitrosodisulfonsäure und über einige ihrer Salze.* Die schwefelsauren Lsgg. der Nitrosodisulfons. (S. 334) zers. sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von H_2SO_4, SO_2 und NO. Beim Schütteln mit Luft werden die Lsgg. entfärbt unter Bildung von Nitroschwefels. Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumchlorat, Chlor und Brom geben ein analoges Resultat, Alkalichloride werden unter Entw. von HCl und Cl zers. Während durch HNO_3 schnelle Entfärbung bewirkt wird, kann SO_2 in großen Mengen in die Lsg. eingeleitet werden, ohne das die Fl. zers. wird. — Bei Zusatz der meisten Metalloxyde, -hydrate und -carbonate entsteht im allgemeinen eine heftige Rk. unter Zerstörung der blauen S. und Bildung von Sulfaten. Diese Salze sind wahrscheinlich in Ggw. von H_2SO_4 nicht existenzfähig. Eisenoxyd dagegen l. sich in der auf 0° abgekühlten Lsg. unter Bildung einer weinrot gefärbten Fl. auf. Cupricarbonat giebt eine dunkelblaue Lsg., deren Färbung intensiver ist, als die der anfänglichen Fl.; Chromhydrat, $Cr(OH)_3$, giebt eine ähnliche Färbung. Die so dargestellten roten und blauen Fll. sind beständiger, als die freie S. und können auch auf anderen Wegen gewonnen werden. So wird das Cu-Salz bei der früher (S. 318) beschriebenen Rk. erhalten. Beim Eintauchen eines blanken Nagels in die nitrososchwefelsaure Lsg. bedeckt derselbe sich mit einer glänzenden, rosenroten Färbung, allmählich entwickelt sich NO, und die Fl. färbt sich intensiv rosenrot. Durch Wasserstoff reduziertes Eisen giebt fast sofort eine intensiv gefärbte Lsg. Zum gleichen Resultat gelangt man beim Zusatz eines Tropfens einer Ferrosulfatlsg. oder eines Stückchens Eisenoxalat. Ferriverbb. zeigen die Rk. nicht. Diese Farbenerscheinungen sind bereits länger bekannt, ihre Bildung aber noch nicht erklärt. Die rosige Färbung kommt von der Bildung des Eisennitrosodisulfonats her. — Metallisches Chrom wirkt nicht merklich auf die nitrososchwefelsaure Lsg. ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1537—39. [29/6.*].) HESSE.

V. Thomas, *Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Antimontrichlorid.* Beim Überleiten von NO_2 über $SbCl_3$ färbt letzteres sich gelb. Die Gasabsorption wird beim F. des Chlorids größer, die geschm. Fl. färbt sich schnell gelb bis rot, u. das Chlorid behält diese Farbe auch nach dem Abkühlen bei. Im Vakuum verliert das Chlorid das absorbierte Gas allmählich vollkommen wieder. Vf. hat eingehende Unterss. darüber angestellt, ob das Gas sich auflöst oder mit dem Chlorid eine Verb. eingeht. Auf Grund seiner Verss., welche in der Bestimmung der Dampftension bestehen, kommt Vf zu dem Resultat, daß das Gas sich nicht mit dem $SbCl_3$ verbindet. — Antimontribromid giebt, wenn es in der Nähe seines F. mit NO_2 behan-

delt wird, Brom ab unter gleichzeitiger Absorption des Gases. Wahrscheinlich fi auch in diesem Falle eine einfache Lsg. u. nicht Bildung einer Verb. statt, wä gleichzeitig ein Oxybromid entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 51—54. [6/ H

A. Mourlot, *Über die Einwirkung einer hohen Temperatur auf einige S* In früheren Mitteilungen ist dargelegt worden, dafs bei Einw. hoher Tempera im elektrischen Ofen Sulfide zur Krystallisation zu bringen waren oder red wurden. Mit Hilfe desselben Mittels wurden auch Bleisulfid, Antimonsulfid, Z sulfid u. Kadmiumsulfid im kryst. Zustand erhalten. Die beiden ersteren zers. zu Metall ohne Bildung eines niederen Sulfürs. Zink-, Kadmium- und Alumi sulfid sind sehr beständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 54—57. [6/7.*].) H

O. Emmerling, *Zur Kenntnis des Stickstoffmagnesiums.* Läfst man Essig anhydrid langsam auf gepulvertes Stickstoffmagnesium tropfen, so tritt stark wärmung bis zum Sd. ein. Erhitzt man dann noch eine halbe Stunde zum K und destilliert ab, so erhält man *Acetonitril* in einer Ausbeute von 15°/₀ des wendeten Anhydrids. Eine analoge Reaktion tritt bei der Einw. von Benzo anhydrid auf Stickstoffmagnesium ein, indem sich etwa 42 °/₀ Benzonitril b Höchst merkwürdig ist die ohne Kommentar zum Schlufs mitgeteilte Beobach dafs die SS. dieser Anhydride dem Stickstoffmagnesium gegenüber vollständ different sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1635. 13/7. [15/6.] Berlin. I. Univer Laboratorium.) Mey

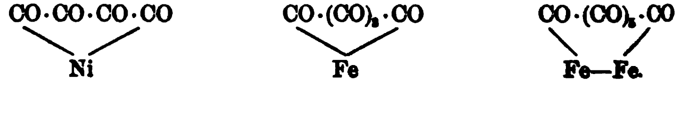
Christian Göttig, *Über das Verhalten des Aluminiums zu Ammoniu dungen und ein hierauf begründetes Verfahren zur chemischen Veränderung Oberfläche des käuflichen Aluminiums.* Vf. hat ein Verf. entdeckt, um die O fläche von Aluminium in mechan. u. chem. Hinsicht widerstandsfähiger zu mache gelingt dies dadurch, dafs man wss. NH_3 in bestimmter Konzentration einw läfst, wodurch etwas Aluminium gel. wird, während die Beimengungen, insbeso Silicium und Eisen, nicht gelöst und infolge dessen an der Oberfläche des Met konzentriert werden. 10°/₀ig. Ammoniak wirkt nur äufserst langsam auf Alum ein; erst bei erheblicher Verdünnung zeigt sich nach einer gewissen Dauer eine E von Wasserstoff, deren Stärke je nach Qualität und Quantität der Nebenbesta des Aluminiums und der Konzentration variiert, und welche bei einem NH_3-G von $^1/_{40}$°/₀ noch recht lebhaft auftritt, während das Metall zunächst in Lsg. sich aber allmählich als Thonerdehydrat abscheidet. Durch quantitative Ver Messung des aus einer gewogenen Menge entwickelten Wasserstoffvolums — s Vf. fest, dafs die Einw. des Ammoniaks sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$2Al + 6NH_4HO = Al_2(ONH_4)_6 + H_6.$$

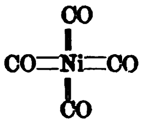
Das Aluminat wird dann an der Luft allmählich unter Abscheidung von T erdehydrat zersetzt.

Die Einw. des NH_3 ist mit einer Braunfärbung der Metalloberfläche (Brün verbunden. Viel schneller erfolgt dieselbe, wenn man dem Ammoniak ein Ammo salz oder eine S. in geringer Menge zusetzt. Die Farbentönung wird in diesem F heller. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1671—73. 13/7. [18/6.].) Meyer

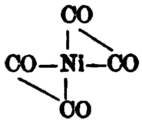
A. J. Ferreira da Silva, *Über die Konstitution der Metallcarbonyle.* Verf nimmt für die Metallcarbonyle folgende Formeln an:



Dieselben charakterisieren diese Körper als eine Art von Polymerisationsprodd. des Kohlenoxyds und stehen mit ihrer Bildungsweise und ihren Reaktionen in vollkommenem Einklange. Die von MOND und NASINI für das Nickeltetracarbonyl auf Grund der Molekularrefraktion aufgestellten Formeln:



oder



mit 8-, resp. 4-wertigem Ni haben nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich. Vf. nimmt an, dafs der Kohlenstoff im Kohlenoxyd als zweiwertiges Element eine geringere Atomrefraktion hat als in der Kohlensäure, den Carbonylen und allen organischen Verbb., in denen er vierwertig ist; ähnlich hat das Eisen in den Oxydulsalzen die Molekularrefraktion 11,6, in den Oxydsalzen 20,1; dieselben Verhältnisse finden sich auch bei Cr_2O_3 und CrO_3, bei MnO und Mn_2O_7. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 835—38. 5/7.) MEYER.

F. Rathgen, *Über Konservierung antiker Bronzen.* Bei Unterss. über die den Zerfall von Bronzen herbeiführenden Ausblühungen, „wilde Patina, rogna oder caries der Bronzen", fanden L. MOND und G. CUBONI in den Effloreszenzen Bakterien und besonders eine Pilzart, von ihnen Cladosporium aeris genannt. Da nach Abreiben der wilden Patina auf 120—150° erhitzte Bronzen keine Neubildung der Ausblühungen während sechs Monaten zeigten, auf nicht erhitzten indes bald wieder der grüne, pulverige Belag sich entwickelte, so vermuten die genannten Autoren in der wilden Patina eine Wirkung von Mikroorganismen auf die Bronze. Direkte Infektionsverss. verliefen allerdings resultatlos. Vf. fand bei Unters. zahlreicher wilder Patinas stets Cl in diesen Belägen der Bronzen u. erklärt das Weitergreifen u. die zerstörende Wirkung derselben folgendermafsen. Ursprünglich gelangt das Cl als NaCl, $MgCl_2$ etc. aus dem Boden auf die Bronze. Infolge der wechselnden Luftfeuchtigkeit und Temperaturschwankungen fällt CO_2 der Atmosphäre aus den durch Wirkung obiger Salze aus dem Metall gebildeten Chloriden Cu-Carbonat, und die frei werdende HCl greift von neuem Metall an. Der vorerwähnte Erfolg des Erhitzens beruht auf Austreibung der Feuchtigkeit aus der Patina, wodurch die successive Bildung und Zers. der Chloride unmöglich wird. Anschliefsend bemerkt Vf., dafs er in wilder Patina neben Cu-Verbb. je nach der ursprünglichen Zus. der Bronzen auch Sn- u. Pb-Verbb. gefunden. (DINGL. Pol. J. **301**. 44—45.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Rathgen, *Über Reinigung oxydierter antiker Kupfermünzen.* Um an stark mit malachit- oder kupferlasurartigem Überzug bedeckten Münzen Schrift und Prägung wieder sichtbar zu machen, wurde selbst in schwierigen Fällen Reduktion der Kupfermünzen mittels Zn erfolgreich angewandt. Vf. verfährt folgendermafsen: Dünnes Zinkblech mit metallisch glänzender Oberfläche wird mittels einer Ahle so durchbohrt, dafs ungefähr 50—60 Löcher von 2—5 mm Durchmesser auf 1 qdm kommen. Ein so präpariertes Blech wird auf eine Reihe von Glasringen von etwa 20 mm Höhe gelegt, welche sich auf dem Boden eines gröfseren Glaskastens befinden, und zwar so, dafs die entstandenen scharfen Lochränder nach oben gerichtet sind. Auf das Blech werden die Münzen bei etwa 20 mm Durchmesser so gelegt, dafs 7—8 auf 1 qdm befindlich, von gröfseren Münzen entsprechend weniger. Darüber wird ein zweites durchlochtes Blech gelegt, darauf Münzen etc., zu oberst ein Blech, dessen Lochränder nach unten gerichtet. Das Ganze wird in geeigneter Weise beschwert, um möglichst innige Berührung des Zn mit den Münzen zu erzielen. Wird das Gefäfs nun mit 4%ig. NaOH-Lsg. übergossen, so vollzieht sich unter Gasentw.

die Reduktion in 15—18 Stunden. Die Münzen müssen nun auf das sorgfältigste ausgelaugt werden. Vf. behandelt sie zu diesem Zweck vier Tage lang mit viermal täglich gewechseltem h. W. Die mit einem Tuch abgetrockneten Münzen werden bei etwa 100° völlig getrocknet u. vor einem Staubventilator mit einer Borstenbürste von auflagerndem Metallstaub gereinigt. So behandelt, zeigen sie ein helles bis dunkles Braun. Vf. teilt noch ein anderes Verf. aus den „Publications de la société pour la recherche et la conversation des monuments historiques des Luxembourg, Bd. X" mit, das allerdings weit weniger günsig wirkt, aber von allen Sammlern ausführbar ist. Die Kupfermünzen werden mittels Zangen in geschmolzenem Pb untergetaucht, bis das bald eintretende Prasseln und Spritzen aufgehört hat, in k. W. geworfen, geputzt und über Nacht in h. Milch stehen gelassen. Der Prozeſs wird eventuell wiederholt. (Dingl. Pol. J. **301**. 45—46. Lab. d. kgl. Museen. Berlin.) Schmitz-D.

V. Thomas, *Einwirkung von Jod auf Zinnchlorür.* Bei Zusatz einer Lsg. von Jod in CS_2 zu $SnCl_2$ u. Verdampfen der nach der Einw. orangerot gefärbten, vom Zinnchlorür abgegossenen Lsg. erhält man eine kryst., rotgelbe M., welche an der Luft W. anzieht. Dieselbe ist in W. mit geringer Zers. l., vollkommen l. in Bzl., Ä., Chlf., A. Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff l. die Substanz unter Gelbfärbung, HNO_3 unter Entwickelung von Jod. Bei Zusatz von H_2SO_4 zur wss. Lsg. der Verb. entsteht ein gelber Nd. von JCl_3. Beim Erhitzen des Rohprod. auf 150—200° wird JCl_3 verdampft, und der Rückstand ist krystallisiertes Zinntetrajodid. Die Rk. ist also nach der Gleichung:

$$3SnCl_2 + 7J_2 = 3SnJ_4 + 2JCl_3$$

verlaufen. Auf diesem Wege kann also das Zinnchlorojodid nicht erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1539—41. [29/6.*].) Hesse.

Henri Moissan, *Untersuchungen über Wolfram.* Dasselbe kann durch 10 Min. langes Erhitzen von 800 g reiner Wolframsäure und 80 g Zuckerkohle mittels eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt frei von Kohle erhalten werden. Vermeidet man die vollkommene Schmelzung des Metalls, so wirkt die Tiegelkohle nicht mit, und die überschüssige Wolframs. wird verflüchtigt. Das reine Wo hat D. 18,7, hat keine Einw. auf die Magnetnadel, ritzt nicht Glas, kann leicht gefeilt werden, läſst sich beim Erhitzen im Schmiedefeuer in einem Kohlentiegel zementieren und ritzt dann Rubin. Wolfram ist schwerer schmelzbar, als Cr und Mo. — Chemische Eigenschaften. Fluor greift unter Glüherscheinungen bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines flüchtigen Fluorids an, N und P verbinden sich bei Rotglut nicht mit W, mit Si und B erhitzt, entstehen metallisch aussehende, kryst. Verbb., welche Rubin ritzen, bei 1200° wird CO_2 unter Bildung eines blauen Oxyds reduziert. Ein Gemisch von HNO_3 und HF lösen W schnell auf, während H_2SO_4, HCl und HF wenig Einw. haben. — *Wolframcarbid*, CW_2, entsteht beim Erhitzen mit überschüssiger Kohle bei der Darst. des W. Das Carbid, D^{18}. 16,06, ist von eisengrauer Farbe, ist sehr hart, zeigt fast dieselben Rkk., wie das reine Metall, ist aber leichter angreifbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 13—16. [6/7.*]; Ann. Chim. Phys. [7.] **8**. 570—74.) Hesse.

Henri Moissan, *Über die Löslichkeit von Kohlenstoff in Rhodium, Iridium und Palladium.* Die mit Platin unternommenen Verss. (**93**. I. 852) wurden auf andere Platinmetalle ausgedehnt. Es ergab sich, daſs ebenso, wie Pt, auch Rhodium, Palladium und Iridium, wenn sie im elektrischen Ofen geschmolzen werden, Kohlenstoff auflösen und vor dem Festwerden als Graphit wieder ausscheiden. Dieselben verbinden sich aber nicht mit dem Graphit und bilden keine Carbide. Die so erhaltenen Graphite sind aufblähende. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 16—18. [6/7.*].) Hesse.

Organische Chemie.

L. Castellani, *Automatischer Apparat zur Erzeugung von Acetylen.* In Fig. 37 ist *A* ein cylinderförmiger eiserner Wasserbehälter, *R* ein verschliefsbarer Kasten, in welchem ein Zinkkasten zur Aufnahme des Carbids befindlich; *J* eine Blechtrommel, durch eine kleine nicht sichtbare Messingröhre mit *A* verbunden, die Röhre leitet W. von *A* nach *J*. Die Eisenstange *E* ist in *C* drehbar befestigt u. bewegt sich in einem Schlitz der Messingstange *F*. *F* trägt ein in *H* befindliches Ventil, an welchem eine um *F* gewundene Spiralfeder befestigt ist. Die mit Hahn *O* versehene eiserne Röhre *P* mündet in die obere Wand von *R*. Der Griff *L* des Hahnes *O* steht durch den Hebel *MJ* mit einem in *H* befindlichen kleinen Hahn in Verb. Hahn *V* dient zum Ablassen des Wassers aus *A*, und *Q* zum Entfernen des etwa in *P* angesammelten W. *B* ist ein beweglicher Cylinder zur Aufnahme des Acetylens und *C* ein Eisenkern zum Herabdrücken von *E*. Der in *R* befindliche Zinkkasten wird mit Carbid gefüllt; *C* auf *E* gesenkt und *O* zugleich mit dem Hahn in *H* durch *L* geöffnet. Acetylen tritt nun durch *P* nach *B*. Bei genügender Hebung von *B* schliefst sich das Ventil in *J* und der Übertritt von W. nach *R* hört auf, bis durch Sinken von *B* das Ventil wieder geöffnet ist. (Chem.-Ztg. **1896**. 562. Florenz.) Schmitz-Dumont.

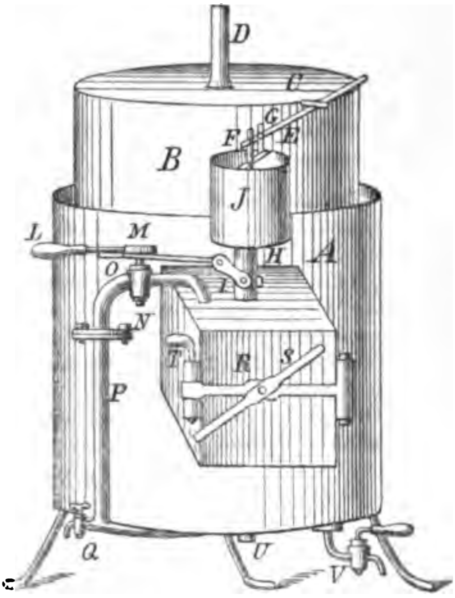


Fig. 37.

Arthur Michael, *Über die Einwirkung von Äthyljodid und Zink auf $\Delta^{\alpha\beta}$-Fettester* (vergl. **94**. II. 673). Vf. erzielt eine Addition durch längeres Digerieren ungesättigter Ester mit Alkyljodid und Zink. So entstehen aus Fumaräthylester und Äthyljodid Äthylbernsteinester, aus Acetylendicarbonester u. Äthyljodid Äthylfumarester, aus Citraconäthylester und Äthyljodid wird ein Destillationsprod., K. 235—237°, gewonnen, welches beim Verseifen symmetrische Methyläthylbernsteinsäure liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1791—92. 13/7. [25/6.].) Fromm.

A. Schöttler, *Über Haselnufsöl.* Das durch Auspressen gewonnene Öl (Ausbeute 50—55%) hatte D^{15}. 0,916, Hübl'sche Jodzahl 87, Verseifungszahl 187, Hehner'sche Zahl 95,5, Reichert-Meissl'sche Zahl 0,99. Brechungsindex im Butterrefraktometer 1,468 78. F. der Fettsäuren 19—20°. Die Verseifung ergab, dafs das Haselnufsöl hauptsächlich aus den Glyceriden der Öls. besteht und nur sehr geringe Mengen Palmitins. enthält, infolge dessen es grofse Ähnlichkeit mit dem Mandelöl besitzt. (Apoth.-Ztg. **11**. 533—34. 18/7. Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. d. techn. Hochschule.) v. Soden.

H. Kiliani u. **J. Schäfer**, *Über Quercit.* Durch Oxydation einer h. bes und wieder erkalteten wss. Lsg. von Quercit ($^1/_{100}$) mit Permanganat ($^1/_{20}$) neben CO_2, Oxals., geringen Mengen einer mit Äpfels. vielleicht isomeren S ziemlichen Quantitäten von anderen, alk. Cu-Lsg. reduzierenden Substanzen säure erhalten, wodurch die KANONNIKOW'sche Formel für Quercit, $CH_2<$ $\frac{CHOH}{CHOH}>CHOH$, eine Bestätigung erhält. Die Einw. von konz. HNO_3 auf Q nach KILIANI und SCHEIBLER, wobei Schleims. und Trihydroxyglutars. ent erfolgt jedenfalls an der Methylengruppe. — Durch Einw. von Br bei Ggw. auf Quercit entsteht wahrscheinlich neben anderen Verbb. ein *Doppelketon*, welches ein *Osazon*, F. ca. 180°, liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1762—66. [29/7.] München.) v. So

A. Hantzsch u. **W. V. Metcalf**, *Über Nitraminessigsäure.* Salzsaurer G kolläther, dessen Darst. Vff. etwas modifizieren, liefert mit Chlorkohlensäure Ggw. von Alkalicarbonat *Urethanessigäther*, $COOC_2H_5.CH_2.NHCOOC_2H_5$, F. 27°, K_{22}. 145—146°, welcher beim Eindampfen mit konz. HCl verseift wird zu *essigsäure*, F. 67—69°. Durch N_2O_3 wird Urethanessigäther in äth. Lsg. überg in *Nitrosourethanessigäther*, $COOC_2H_5.CH_2.N(NO).COOC_2H_5$, gelbes Öl, im Zustand haltbar. Die Einw. wasserentziehender Mittel auf die Nitrosoverb. hat nicht zu positiven Resultaten geführt. Durch 100%ige HNO_3 wird Urethanessig in ein Öl, wohl Nitrourethanessigäther, übergeführt; die letztere Verb. wird trockene NH_3 in absol. äth. Lsg. nach der Gleichung:

$$COOC_2H_5.CH_2.N(NO_2).COOC_2H_5 + 2NH_3 =$$
$$COOC_2H_5.CH_2.N_2O_2.NH_4 + NH_2COOC_2H_5$$

in Urethan u. das in Ä. unl. Ammonsalz des Nitraminessigäthers übergeführt. Ammonsalz, gel. in W., unter Kühlung mit H_2SO_4 versetzt, giebt an Ä. ein Öl welches mit entwässertem Na_2SO_4 getrocknet bei 24—25° schm. und den *Nitr essigäther*, $COOC_2H_5.CH_2.N_2O_2H$, darstellt. Die Salze dieser Verb. sind ll. in W. Der Nitraminessigäther wird sowohl durch SS., als auch durch Alk zu *Nitraminessigsäure*, $COOH.CH_2.N_2O_2H$, F. 103—104°, verseift. Vff. besch die Kalium-, Silber- und Kupfersalze dieser Säure. Die S. u. ihre Salze geben Eisenchlorid Rotfärbung. Bei 125° zerfällt die Nitraminessigsäure zum Teil der Gleichung:

$$\frac{COOH.CH_2.N}{HO.N}>O = CO_2 + \frac{CH_3}{OH} + \frac{N}{N}>O$$

in CO_2, Methylalkohol und Stickoxydul, zum Teil unter Bildung einer schwer tigen Verb., deren Unters. noch aussteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1680 13/7. [22/6.] Würzburg. Chem. Univ.-Inst.) FRO

W. Autenrieth, *Beiträge zur Beurteilung der Isomerie der Crotonsäuren.* weiteren Aufklärung der Isomerie der β-Chlorcrotonsäuren stellt Vf. neue Unt an, einmal, um einfache Substitutionsprodd. der Crotonss. zu erhalten, welche Chlorderivaten analog sind, wobei besonders darauf geachtet wird, welche Substit auf Zustandekommen der Isomerie von Einfluſs sind, u. welche ein Ausbleiben selben bedingen. Ferner versuchte Vf., solche Rkk. zur Ausführung zu bringen, welchen unter Ringschluſs identische Reaktionsprodd. entstehen müssen, falls die stereoisomer, verschiedene dagegen, wenn sie strukturisomer sind. Solche Reakti müssen, um beweisend zu sein, bei Temperaturen verlaufen, die unterhalb der wandlungstemperatur der β-Chlorcrotons. in die isomere Säure liegen. — Aus bei

isomeren Chlorcrotonss. erhält man ein u. dieselbe β-Benzoxycrotons., $CH_3.C(OC_7H_7):CH.CO_2H$. Die Isomerie verschwindet also bei Einführung der Benzoxylgruppe ebenso, wie sie bei Einführung der Äthoxyl- und der Phenoxylgruppe verschwindet. Die Benzoxycrotons. zersetzt sich beim Schmelzen in CO_2 und β-Benzoxypropylen, $CH_3.C(OC_7H_7):CH_2$. Aus β-Chlorcrotons. und Natriumbenzylmerkaptid entsteht in der Kälte nur ein Thiobenzylderivat, F. 192—194°, auf dem Wasserbade dagegen entstehen aus diesen Verbb. beide iomeren β-Thiobenzylcrotonss.; aus β-Chlorisocrotonsäure erhält man nur das eine Thiobenzylderivat, F. 130°. Beide Thiobenzylderivate liefern unter Abspaltung von CO_2 dasselbe β-Thiobenzylpropylen. — Die β-Thiobenzylisocrotons., F. 130°, entsteht auch durch Erhitzen des β-Dithiobenzylbuttersäureesters, $CH_3.C(SC_7H_7)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, mit verd. Kalilauge. Ähnliche Rkk. sind bereits am β-Dithiophenylbuttersäureester, am β-Diäthylsulfon- und am β-Diphenylsulfonbuttersäureester beobachtet worden. Alle diese Buttersäurederivate liefern stets diejenige substituierte Crotons., welche man auch aus β-chlorisocrotonsaurem Natrium erhalten kann. In der Voraussetzung, daſs bei diesen Spaltungen der Buttersäurederivate mit verd. Alkalien der jeweils in Frage kommende Rest höchstwahrscheinlich mit dem Methylenwasserstoff eintritt und nicht mit dem Methylwasserstoff, also z. B. nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}<\begin{array}{l} SO_2C_6H_5 \\ SO_2C_6H_5 \end{array} \\ \dot{C}H\ H \\ \dot{C}O_2C_2H_5 \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}.SO_2C_6H_5 \\ \ddot{C}H \\ \dot{C}O_2K \end{array} + C_6H_5SO_2K + C_2H_6O + H_2O$$

können diese Rkk. als Beweis für die Konstitution der β-Chlorisocrotonsäure, $CH_3.CCl:CH.CO_2H$, betrachtet werden. Da für die β-Chlorcrotons. durch ihre Synthese aus Tetrols. dieselbe Konstitution folgt, ergiebt sich, daſs beide Chlorcrotonss. nicht strukturisomer sein können und demgemäſs auch beide Crotonss. nicht.

β-Benzoxycrotonsäure, weiſse Nadeln aus A., F. 121,5—122°, entsteht gleich leicht aus beiden β-Chlorcrotonss. und Natriumbenzylat im Wasserbade, wird durch Dest. mit verd. H_2SO_4 in Aceton, CO_2 und Benzylalkohol zerlegt, liefert ein Kaliumsalz in perlmutterglänzenden Blättchen und zerfällt beim Erhitzen über dem F. in CO_2 und *β-Benzoxypropylen*, K. 191—192°. — *β-Thiobenzylisocrotonsäure*, $\begin{array}{l} CH_3.C.SC_7H_7 \\ \ddot{} \\ H.C.CO_2H \end{array}$, Prismen, F. 130°, aus verd. A. entsteht allein aus β-chlorisocrotonsaurem Natrium u. Natriumbenzylmerkaptid. Dieselbe Verb. erhält man auch auf folgendem Wege: 1 Mol. Acetessigester und 2 Mol. Benzylmerkaptan spalten bei Einw. von trockener HCl W. ab unter Bildung von *β-Dithiobenzylbuttersäureester (Benzylmerkaptol des Acetessigesters)*, welcher durch 2 Mol. KOH bei $^1/_4$-stünd. Erhitzen verseift und gespalten wird unter ausschlieſslicher Bildung der β-Thiobenzylisocrotonsäure. Diese Verb. l. sich in 30 Tln. A. bei 15°; es werden ihre Kalium-, Barium- u. Magnesiumsalze dargestellt. — β-Chlorcrotonsaures Natrium liefert mit Natriumbenzylmerkaptid in der Kälte ausschlieſslich *β-Thiobenzylcrotonsäure*, $\begin{array}{l} C_7H_7S.C.CH_3 \\ \ddot{} \\ H.C.CO_2H \end{array}$, F. 192—194°, l. in 131 Tln. A. von 15°, dagegen auf dem Wasserbade beide isomeren Thiobenzylcrotonsäuren. Durch besondere Verss. schlieſst Vf. die Möglichkeit aus, daſs beim Erhitzen der alkoh. Lsg. des Natriumsalzes der β-Thiobenzylcrotons. für sich oder mit überschüssigem Natriumbenzylmerkaptid die eine Thiobenzylverb. in die andere verwandelt werden könne. Vf. nimmt daher an, daſs bei der Rk. mit Chlorcrotonsäure neben der Substitution des Chlors noch eine Addition von Benzylmerkaptid stattfinde, und daſs dieses Additionsprod. unter Abspaltung von NaCl in die β-Thio-

benzylisocrotons. übergehe. Durch Erhitzen der β-Thiobenzylcrotons. im B 130—160° gelingt es, sie zu einem Teil in die isomere S. umzulagern. Beide benzylcrotonss. liefern beim Erhitzen über ihren F. ein und dasselbe β-Th propylen, K. 225°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1639—52. 13/7. [17/6.] Fr Chem. Univ.-Lab. Prof. BAUMANN.)

W. Autenrieth, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die β-Chlorcrotonsäureester.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die beiden Chlorcrotonsäureäthylester tritt eine einfache Substitution des Chlors nicht Rk. geht vielmehr stets weiter unter Bildung von Pyrazolonderivaten. Aus Isomeren entstehen mit Phenylhydrazin bei Wasserbadtemperatur stets di Produkte, welche im folgenden beschrieben werden. Dieser Befund spricht Stereoisomerie der beiden Chlorcrotonss., da deren Ester bei Strukturverschied auch verschiedene Pyrazolone liefern müßten.

Um reine Ester zu bekommen, stellt Vf. zuerst die reinen Chlorcroton l. dieselben in absol. A. und leitet trockene HCl ein. So erhält er *β-Chlori säureäthylester*, K_{740}. 157—158°, und *β-Chlorcrotonsäureäthylester*, K. 179— Werden diese Ester auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazin digeriert, so e 3—4 Prodd., deren Mengen mit dem Verhältnis der verwendeten Ausgangsmat wechseln. Das Reaktionsprod. wird mit Ä. geschüttelt; ungel. bleiben Bis methylpyrazolon, unl. in W., und salzsaures Phenylhydrazin, F. 243—246°, l. Der Rückstand der äth. Lsg. enthält Phenylmethylpyrazolon, Phenylmethylpyr azobenzol und Phenylhydrazin, welche drei Verbb. durch ihre verschiedene L keit in W. getrennt werden. Nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} H_3C.C.Cl \\ \ddot{} \\ H.C.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2\,C_6H_5NH.NH_2 =$$

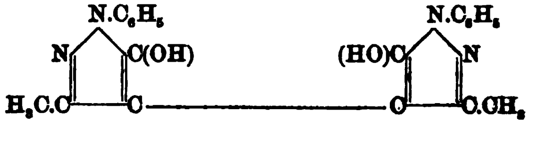
$$\begin{matrix} H_3C.C.NH \\ \ddot{} \\ HC.CO \end{matrix} \!\!>\! NC_6H_5 + C_2H_6O + C_6H_5NH.NHCl$$

entsteht zuerst salzsaures Phenylhydrazin, F. 243—246°, und das bereits von aus Acetessigester und Phenylhydrazin dargestellte 1-Phenyl-3-methyl-5-pyr F. 127°. Durch Einw. von überschüssigem Phenylhydrazin auf das Phenylm pyrazolon entsteht Bisphenylmethylpyrazolon schon auf dem Wasserbade. Di Verb. hat KNORR bei höherer Temperatur erhalten. Das Bispyrazolon liefe

I.

Essigsäureanhydrid eine Diacetylverb., F. 132—134°, mit NaOH und Benzoylc ein Dibenzoylderivat, F. 189—190°, u. mit NaOH und Benzolsulfochlorid ein Dib sulfonderivat, F. 190°. Die Entstehung dieser drei Verbb. spricht dafür, daß Bispyrazolon, dem KNORR die Formel I. erteilt, auch entweder in einer taut Phenolformel II. oder in einer tautomeren Iminformel III. reagieren kann.

II.



Das Phenylmethylpyrasolonazobenzol, rote Nadeln, F. 155°, entsteht, wie besondere Versuche zeigen, nicht durch Einw. von Phenylhydrazin auf die bisher beschriebenen Verbb. Vf. nimmt an, daſs das Phenylhydrazin zweimal substituierend auf den Chlorcrotonsäureester einwirkt, und so zunächst ein α-β-Diphenylhydrazidocrotonsäureester entsteht, welcher in zweiter Phase die Azoverb. liefert. Das intermediäre Prod. konnte allerdings nicht isoliert werden. Diese Azoverb., F. 155°, ist identisch mit dem 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol, welches Knorr aus Diazobenzolchlorid und Phenylmethylpyrazolon erhalten hat, ist aber auch identisch mit

III.

der von Knorr aus Rubazonsäure und Phenylhydrazin dargestellten und als isomer beschriebenen Verb., dem Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon. Diese Identität wird sowohl durch andere Rkk., als ganz besonders durch die Bildung von Nitroderivaten erwiesen. Die auf den drei Wegen erhaltenen Verbb. liefern mit starker HNO_3 bei gelindem Erwärmen ein bereits von Knorr beschriebenes Nitroprod., welches Vf. durch Auskochen mit A. in einen orangefarbenen Mononitrokörper, F. 234°, und einen hellgelben Dinitrokörper, F. 292—294°, zu zerlegen vermag. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1533—64. 13/7. [17/6.] Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab. Prof. Baumann.) Fromm.

W. Autenrieth, *Über einige neue Säurederivate der beiden isomeren β-Chlorcrotonsäuren.* Die Säurechloride der beiden Chlorcrotonss. sind verschieden. Vf. stellt sie dar durch Einw. äquimolekularer Mengen der betreffenden Chlorcrotonsäure und PCl_5. β-Chlorisocrotonsäurechlorid destilliert fast unzers. über, β-Chlorcrotonsäurechlorid wird dagegen bei der Destillation fast vollständig in sein Isomeres verwandelt. Beide Säurechloride werden nicht rein dargestellt, sondern zu den Umsetzungen gemengt mit den Phosphorchloriden verwendet. Mit NH_3 geben die beiden Säurechloride bei Eiskühlung verschiedene Amide, *β-Chlorisocrotonsäureamid* bildet Blättchen, F. 109—110°, *β-Chlorcrotonsäureamid* bildet Nadeln, F. 99—101°. Es gelingt nicht, die letztere Verb. durch Erhitzen in die erstere überzuführen, da vorher Zers. eintritt. — Die beiden Säurechloride reagieren in Ggw. von NaOH leicht mit Aminen und Phenolen; so werden dargestellt β-Chlorisocrotonsäureanilid. F. 106°, β-Chlorcrotonsäureanilid, F. 123—124°, das α-Naphtylamid der Isoverb. F. 155° und sein Isomeres F. 169—170°, der β-Naphtolester der Isoverb. F. 67° u. sein Isomeres F. 99—100°. Aus diesen Rkk. geht hervor, daſs die Isomerie der Chlorcrotonsäurechloride bei keiner Substitution des extraradikalen Chlors zum Verschwinden gebracht werden kann. (Ber. Dsch. chem. Ges. **29**. 1665—70. 13/7. [17/6.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab. Prof. E. Baumann.) Fromm.

W. P. Jorissen, *Über den Vorgang bei Sauerstoffaufnahme durch Triäthylphosphin.* Angeblich wird bei langsamer Oxydation nach Gleichung:

$$P(C_2H_5)_3 + O = OP(C_2H_5)_3$$

aus Triäthylphosphin das Oxyd gebildet. Wie sich herausstellte, geschieht dies aber nur bei Anwesenheit von W. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daſs man das Phosphin in kleinen Glaskugeln in lufthaltige Kolben brachte, welche dann zugeschmolzen wurden. Nach Zertrümmerung der Kugel u. Abschluſs der Oxydation wurde die Spitze des Kolbens unter W. abgebrochen und durch Wägung des einge-

drungenen W. die Sauerstoffaufnahme bestimmt. In einer anderen Versuch wurde die Sauerstoffmenge aus der Druckabnahme ermittelt. Ferner wurde Verss. in verd. Luft wiederholt u. schliefslich auch direkt die Gewichtszunahme Phosphins nach der Oxydation ermittelt. Alle diese Verss. zeigten, dafs mehr Sa stoff aufgenommen wurde, als die Theorie voraussetzen liefs. Dementsprechend k konstatiert werden, dafs neben dem Oxyd sich geringere Mengen von Ester Phosphinss. gebildet hatten.

Bei Ggw. von W. dagegen entsprach die aufgenommene Sauerstoffmenge g der obigen Gleichung. — Triäthylphosphin vermag wie Monoäthylphosphin bei Oxydation Sauerstoff zu aktivieren. Um festzustellen, in welchem Mafse dies schieht, wurde bei der ersterwähnten Versuchsanordnung neben Phosphin u. W. indigschwefelsaures Natron in die Kolben gegeben. Die Wägung des nach Ab der Oxydation eingesaugten Wasser ergab nun die Gesamtmenge an Sauerstoff, w zur Oxydation des Phosphins, plus derjenigen Menge, welche dadurch akti zur Oxydation des Indigderivates gedient hatte. Es zeigte sich, dafs genau eb viel Sauerstoff aktiviert worden war, als zur Oxydation verbraucht wurde. Es w also bei diesen Verss. die doppelte Menge Sauerstoff absorbiert, wie bei den früh (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1707—9. 13/7. [22/6.] Amsterdam.) MEYE

J. A. **Leben**, *Zur Kenntnis des Phenylcumalins* (vergl. CIAMICIAN und SIL **95**. II. 405). Vf. stellt Phenylcumalin aus der wahren Cotorinde dar, erhält es von Cotoin und vom F. 68°. Die Ausbeute an polymerisierten Körpern F. 21 nach Vf. eine bessere bei längerer Einw. der HCl. Vf. bestimmt die Molekular des Polymeren in Benzoësäurelsg. u. findet, dafs dieselbe auf die Formel $(C_{11}H$ stimmt. Dimethylphenylcumalin läfst sich durch rauchende Salzs. nicht poly sieren. — Sowohl durch Natriumamalgam, als auch besser durch HJ in Eglsg. Phenylcumalin zu δ-Phenylvalerians. reduziert. — Vf. stellt noch Additionspro des Phenylcumalins dar, welche jedoch nur in festem Zustande, nicht in Lsg. stehen. Phenylcumalinpikrins. schmilzt bei 81—82°, Phenylcumalinsalicyls. bei Dimethylphenylcumalinhydrochinon bei 113°. — Es gelingt Vf., Phenylcumali Verbb. der Pyridinreihe überzuführen und somit einen direkten Beweis für die stitution der Verb. zu erbringen. Phenylcumalin und Anilin geben beim Sd. Verb. $C_{11}H_8O_2.2NH_2C_6H_5$, F. 142°, aus A., welche aus Bzl. mit Krystallbenzol stallisiert und dann bei 115—118° schmilzt. Kocht man diese Anilinverb. mit HCl, so erhält man *n-Phenyl-α-phenyl-α-pyridon*, F. 144—146°. Wird Phenylcu mit Eg. u. Ammonacetat gekocht, so entsteht *α-Phenyl-α-pyridon*, F. 197°, d Chlorhydrat bei 104° schm. und welches bei der Destillation mit Zinkstaub *α-Ph pyridin*, dessen Pikrat bei 175°, dessen Chloroplatinat bei 204° schm., liefert. D Erhitzen von Phenylpyridon mit PCl_5 erhält man *α-Phenyl-α-chlorpyridin*, F. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1673—80. 13/7. [15/6.] Bologna.) FROM

L. **Vanino** und E. **Thiele**, *Über Acylsuperoxyde und deren Einwirkung reduzierende Körper* (vergl. **94**. II. 152). Natriumsuperoxydhydrat in Eiswas mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzt, wird in die eiskalte Lsg. der berech Menge eines Säurechlorids unter starkem Schütteln eingetragen. Statt des Eisw kann auch Natriumacetatlsg. benutzt werden. Die erhaltenen Reaktionsprodd. wer entweder ausgeäthert oder abfiltriert, mit W., A., Ä. gewaschen und in vacuo trocknet. — *Succinylperoxyd*, $C_4H_4O_4$, weifser, krystallinischer Körper, explodiert raschem Erhitzen unter 100°, bei langsamem Erhitzen bei 120°, explodiert auch durch Stofs, ist gleichwohl ziemlich beständig; denn es zeigt, nachdem es me Tage an der Luft gelegen, noch explosive Eigenschaften. Das Succinylperoxyd ble Indigo, scheidet aus Manganoacetat Braunstein ab, oxydiert Ferrocyankalium, färbt Permanganatlsg., macht Jod aus saurer Jodkaliumlsg. frei, scheidet Sch

beim Kochen mit Thiosulfatlsg. ab, explodiert mit Anilin und konz. H_2SO_4. Vorsichtig in eine äth. Lsg. von Phenylhydrazin eingetragen, bildet das Succinylperoxyd Succinimid; dieselbe Verb. entsteht mit alkoh. NH_3. — Benzoylperoxyd, dessen Molekulargewicht zu 236 festgestellt wurde, liefert mit Phenylhydrazin neben Stickstoff Benzoës. und Monobenzoylphenylhydrazin, reagiert aber nicht mit Thiosulfat u. Kaliumpermanganat. *Fumarsäureperoxyd*, $C_4H_2O_4$, unl. in allen Mitteln, verpufft bei 80° und zeigt die Eigenschaften des Succinylperoxyds. Acetylperoxyd wurde nur in geringen Mengen u. schwer erhalten. *Phenylacetylperoxyd* zeigt F. 41° u. verhält sich ähnlich wie Benzoylperoxyd. *o-Toluylsäureperoxyd* schm. bei 60°, *Camphersäureperoxyd* ist aufserordentlich unbeständig. — Die Peroxyde der zweibasischen Säuren wirken nicht nur oxydierend, sondern auch reduzierend, die einbasischen Peroxyde meist nur oxydierend. Die einbasischen Peroxyde sind ll. in A. und Ä., nicht sehr explosiv, geben mit Phenylhydrazin substituierte Hydrazine und wirken nicht auf Thiosulfate. Die Peroxyde der zweibasischen SS. sind unl. in allen Mitteln, bilden mit Phenylhydrazin Imide, scheiden aus Thiosulfat Schwefel ab und sind aufserordentlich explosiv. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1724—29. 13/7. [23/6.] München. Chem. Lab. der k. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

W. **Löb**, *Die Elektrolyse der Benzoësäure.* Um ein möglichst einheitliches Potentialgefälle in dem Elektrolyten zu erreichen, konstruiert Vf. für seine Versuche in folgender Weise eine Zersetzungszelle: Auf einem flachen Teller wird Paraffin geschmolzen, und in das noch flüssige Paraffin werden zwei Bleicylinder konzentrisch eingesetzt; der äufsere ist oben u. unten offen, so dafs er durch das Paraffin geschlossen ist; der zweite ist vor dem Einsetzen in das Paraffin unten durch Gummistopfen verschlossen. Nach völligem Erstarren des Paraffins wird ein dritter ebenfalls unten durch Gummistopfen geschlossener Bleicylinder in den zweiten gestellt. Soll mit trennender Thonwandung gearbeitet werden, so wird in den zweiten ein unten geschlossener Thoncylinder und in diesen der dritte Bleicylinder gesetzt. Die Elektrolyse geht in dem Raum zwischen dem zweiten und dritten Bleicylinder vor sich. Zu möglichst symmetrischer Anordnung der Stromlinien wird der Strom dem oberen Rande des zweiten und dritten Cylinders durch je drei Drähte zugeführt. Der dritte Cylinder wird oben durch zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen, ein Rohr führt Kühlwasser auf den Boden dieses Cylinders, oben fliefst das W. durch ein anderes Rohr nach dem Boden des Raumes zwischen dem ersten und zweiten Cylinder und läuft durch eine Schnauze am oberen Rande vom ersten ab. Mit Hilfe dieser Kühlvorrichtung liefs sich die Temperatur des Elektrolyten auch bei 30 Volt u. 40 Amp. unter 50° halten. Es wurde Pb für die Elektroden gewählt, um durch Bildung von PbO_2 sekundäre Oxydationsprozesse möglichst zu beschränken. Die vorgenommenen Verss. lieferten ein eigentümliches Na-haltiges Prod., aus wenig h. A. krystallisiert, grofse, perlmutterglänzende Blätter, verlieren bei 100° ihren Glanz, ll. in W., Methylalkohol, A., Eg., NaOH-Lsg., verd. SS., swl. in Amylalkohol, Ä., Bzl., Lg., Chlf., Essigäther, rauchender HCl; wird von konz. H_2SO_4 farblos gel., wird unter Dunkelfärbung bei 240° weich, bei 285° noch nicht geschmolzen. C liefs sich in der Verbindung nur nach Angabe von CORLEIS bestimmen durch Erhitzen von 0,2 g im CLASSEN'schen CO_2-App. mit 50 ccm einer ausgekochten Lsg. von 210 g konz. H_2SO_4, 180 ccm Wasser, 30 g $CuSO_4.5H_2O$ und 25 g CrO_3. Die Analyse führte zur Formel $C_7H_4NaO_3$. Vf. giebt genaue Vorschrift für die für Darst. des Körpers einzuhaltenden Bedingungen. Aus 100 g Benzoës. als Na-Salz in W. gel. wurde etwa 1 g erhalten. Die S. der Verb. liefs sich aus wss. Lsg. des Salzes durch kein Salz fällen; durch Erhitzen der wss. Lsg. mit überschüssigem J im Rohr auf 180° wurde die Substanz nicht verändert. Durch längere Einw. von Br auf die wss. Lsg. bei 180° wurde ein in langen, weifsen Nadeln krystallisierender Körper, F. 181°, gebildet.

Zur Unters. der auftretenden Gase wandte der Vf. folgenden App. an. In weites, bauchiges Gefäfs wurden die zwei als Elektroden dienenden Pb-Cylinder stellt und die Leitungsdrähte durch den das Gefäfs schliefsenden Gummistopfen führt. Der Stopfen trug in dritter Durchbohrung einen vertikalen Kühler, von oberen Öffnung ein Rohr die entweichenden Gase durch ein $CaCl_2$-Rohr zu KOH-App. und weiter zu einem in einer mit $CuSO_4$-Lsg. gefüllten pneumati Wanne stehenden Cylinder führte, in dessen oberem Ende zwei Platindrähte schmolzen sind. Die mit 17 Volt und 4 Amp. elektrolysierte wss. Lsg. von saurem Na lieferte übereinstimmend mit BOURGOIN und BRESTER sehr viel CO_2, ringe Mengen C_2H_2 und CO, sowie Knallgas. Hiernach stellt Vf. für die Zers. Benzoës. die Gleichungen auf:

$$C_6H_5CO_2Na = C_6H_5CO_2 + Na;$$
$$2C_6H_5.CO_2 = C_6H_5.CO{-}O{-}OC.C_6H_5 + O;$$
$$(C_6H_5.CO)_2O = CO_2 + 3CO + 5C_2H_2,$$

welche den Mengenverhältnissen der Gase selbstverständlich nicht entsprechen Durch Reduktion wird, wie ebenfalls BOURGOIN beobachtet, ein nach Bitterm riechender Körper gebildet. Vf. fand, dafs das Entstehen desselben durch lassen der Kühlung befördert wird. Zu seiner Isolierung wurde in den beschriebenen App. mittels eines vierten durch den Stopfen geführten Rohres w der Elektrolyse Dampf eingeleitet, der Kühler war abwärts gerichtet. Im De fand sich Benzaldehyd. Auch bei dieser erhöhten Temperatur war der Redu prozefs sehr gering. Diphenyl oder aromatische KW-stoffe waren ebensowe Fettss. nachweisbar. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie 2. 663—66; 3. 5/6. Elektrochem. Inst. Techn. Hochsch. Aachen.) SCHMITZ-DUMO

W. v. Miller und **J. Plöchl**, *Über neue Reaktionen der Anilverbindungen neue Isomere derselben.* Vff. haben früher (vgl. S. 158) auf die Ähnlichkeiten Anilverbb. der Fettreihe: R.CH : N.R. mit den aliphatischen Aldehyden hinge nunmehr soll versucht werden. ob nicht die Anilverbb. aus aromatischen Alde ähnliche Rkk., wie die aromatischen Aldehyde selbst zeigen. Vff. suchen daher Benzyliden-p-toluidin eine der Benzoïnreaktion ähnliche Kondensation herbeizuf Die Rk. verläuft aber nicht in dem gewünschten Sinne, denn Benzyliden-p-tol alkoh. Kali und Cyankalium reagieren sehr langsam unter Bildung dreier V Von diesen sind zwei einander isomer, und entsprechen beide der Formel $C_{22}H_{20}$ die dritte, eine Säure, entspricht der Formel $C_{22}H_{22}N_2O_2$. Dieselben Verbb. man bei der Einw. von Benzylidentoluidin auf Bittermandelöl in alkoh. Lsg. Ggw. von Cyankali. Nebenbei entsteht hier, allerdings in sehr geringer Menge, gemischtes Benzoin nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5.CH : N.C_6H_4.CH_3 + C_6H_5.CHO = \begin{matrix} C_6H_5.CH.NH.C_6H_4.CH_3 \\ C_6H_5.\dot{C} : O \end{matrix}.$$

Da die obengenannten isomeren Verbb. sich von dem gemischten Benzoin durch ein Plus von Blausäure unterscheidet, wurde versucht, die Isomeren durch lagerung von Blausäure an das gemischte Benzoin zu gewinnen, jedoch ohne gewünschten Erfolg. Die Konstitution der Isomeren wurde auf folgendem Wege mittelt: Die Isomeren werden durch HCl in Bittermandelöl, Ammoniak u. Tol phenylessigsäure gespalten. Umgekehrt können die beiden Verbb. aus Tol phenylessigsäurenitril und Bittermandelöl in Ggw. von Alkali dargestellt we Hieraus folgern Vff. für die Isomeren die Formel $\begin{matrix} C_6H_5.CH.NH.C_6H_4.CH_3 \\ OC.N : CH.C_6H_5 \end{matrix}$. letztgenannte Rk. ist eine allgemeine für alle substituierten Amidonitrile u. v nach der folgenden Gleichung:

$$\begin{matrix} R.CH.NH.R \\ \dot{C}N \end{matrix} + C_6H_5CHO = \begin{matrix} R.CH.NH.R \\ O.\dot{C}.N:CH.C_6H_5 \end{matrix}.$$

Nunmehr läfst sich auch die Verwandlung des Benzylidentoluidins in die drei Verbb. erklären. Ein Teil des Benzylidentoluidins wird durch Cyankalium in das Toluidophenylessigsäurenitril verwandelt; ein anderer Teil des Benzylidentoluidins zerfällt in Toluidin und Benzaldehyd und der letztere reagiert sofort mit dem Nitril, wie oben gezeigt. Die dritte Verb. entsteht endlich durch Anlagerung von Blaus. an das gebildete Benzylidenderivat und Verseifung des Nitrils:

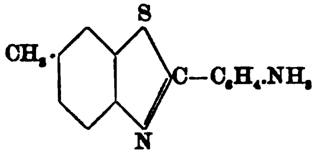
$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.NH.C_6H_4.CH_3 \\ HO.\dot{C}.N:CH.C_6H_5 \\ NC/ \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH.NH.C_6H_4.CH_3 \\ HO.\dot{C}.N:CH.C_6H_5 \\ HOOC/ \end{matrix}$$

Die beiden Isomeren zeigen gröfsere Unterschiede in ihren Eigenschaften u. besitzen gröfsere Stabilität, als die bisher bekannten Stickstoffisomeren. Vff. leiten diesen Umstand davon ab, dafs in diesem Falle zwei besondere Stickstoffatome vorhanden sind, das eine mit Kohlenstoffdoppelbindung und das andere mit drei einfachen Bindungen an drei verschiedene Radikale geknüpft.

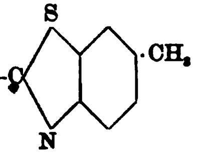
Experimenteller Teil. **Chr. Rampini**, *Einwirkung von Cyankalium auf Benzyliden-p-toluidin.* Bei 30-stünd. Kochen der Komponenten in alkoh. Lsg. entweicht NH_3. Die alk. Lsg. wird durch W. gefällt. Aus der Fällung werden zwei Verbindungen $C_{22}H_{20}N_2O$ durch Auskochen mit Bzl. vom F. 197°, durch Auskochen mit Amylalkohol vom F. 261° gewonnen. Das alk. Filtrat von diesen Verbb. liefert auf Zusatz von HCl die S. $C_{22}H_{21}N_2O_3$, F. 213°. Die beiden isomeren Verbb. können durch alkoh. Kali oder durch Kochen mit Cyankali mehr oder minder leicht ineinander übergeführt werden. Die Verb. F. 197° geht durch Erhitzen über ihren F. glatt in ihr Isomeres über, ebenso leicht durch Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 120° im Rohr. Bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Benzylidentoluidin und Cyankali entstehen in der Hitze die beiden isomeren Verbb. und das von Voigt bereits dargestellte p-Tolilbenzoin, F. 145°, in der Kälte dagegen das hochschmelzende Isomere und wahrscheinlich das Nitril der Säure vom F. 213°. Die Kondensation von Benzaldehyd mit dem Nitril der Phenyltoluidoessigs. ergab die beiden Isomeren. Durch Einw. von Cyankali auf ein Gemisch von Phenyltoluidoessigsäurenitril u. Benzaldehyd entsteht eine Verb. $C_{22}H_{21}N_3O$, F. 262°, das Nitril der Säure F. 213°, in welche es durch Verseifung übergeführt werden kann. Die beiden Isomeren u. die S. F. 213° werden durch HCl unter Druck in Benzaldehyd NH_3 und Phenyltoluidoessigsäure, F. 179—182° (Stöckenius giebt fälschlich 167—170° an), gespalten. Die S. F. 213° wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid, F. 215°, verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 729—41. 13/7. [22/6.] München. Chem. Lab. der k. techn. Hochsch.) Fromm.

W. Vaubel, *Zur Kenntnis des Dehydrothiotoluidins und der Primulinbase.* Das *Dehydrothiotoluidin* (I.) (P. Jacobson, Gattermann, Pfitzinger und Gattermann, **89**. I. 424. 425; II. 74. 181, $C_{14}H_{10}NSNH_2$ (F. 192°), nimmt entsprechend

I.

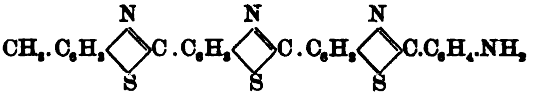


II.



der Formel bei Einw. nascenten Broms (Lsg. der Base in Eg. und Salzs. u. Z einer wss. Lsg. von $KBrO_3$ u. KBr) zwei Bromatome unter Bildung des Dib (F. 184° unkorr.; orangefarbener Nd.; anscheinend essigs. oder salzs. Salz; Zu satz von Sodalsg. gelbbraun) auf, so dafs die Gruppe (II.) keine hindernde Wi auf die Bromaufnahme auszuüben scheint.

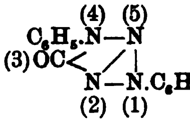
Die *Primulinbase* (GATTERMANN):



nimmt kein nascentes Brom auf, indem anscheinend die lange Kette der Stellung zum NH_2 sich befindenden Gruppe hindernd auf die Bromierung ein (J. pr. Chem. [2.] **53**. 548—49. 25/6.) WACH

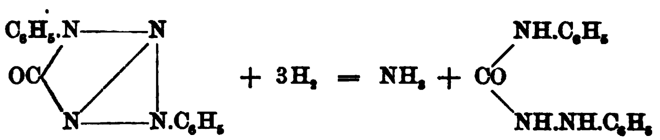
M. Busch und **Jul. Becker**, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure Diphenylsulfosemicarbazid und Diphenylsemicarbazid.* Diphenylsulfosemica wird durch salpetrige S. in einen dunkelroten Körper übergeführt, der mit SS. gefärbte Salze liefert. Bei dieser Rk. wird Schwefel abgespalten; die neu ents Verb. entspricht der Formel $C_{12}H_{10}N_4O$. Demnach wird in erster Phase die Ni verb. des Diphenylsulfosemicarbazids gebildet, welche dann W. verliert u. eine förmige Verb. entstehen läßt:

In der ringförmigen Verb. wird dann weiter durch die salpetrige S. der Sch durch Sauerstoff ersetzt, so dafs schliefslich ein Prod. der nebenstehenden F entsteht, welches Vff. als *1.4-Diphenylisotetr* ansprechen. Das Isotetrazolon wird auch d kochende Alkalien nicht verändert; durch koc SS. aber wird es rückläufig in salpetrige Säure Diphenylsemicarbazid gespalten, wobei das Diph semicarbazid durch die salpetrige S. in Pheny carbonanilid verwandelt wird:



$$C_6H_5.NH.NH.CO.NH.C_6H_5 + O = C_6H_5.N : N.CO.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Durch naszierenden Wasserstoff wird das Isotetrazolon nach der folgen Gleichung:



in NH_3 und Diphenylsemicarbazid gespalten, ein Beweis dafür, dafs bei der Bild des Isotetrazolons eine Wanderung der Phenylgruppen nicht stattgefunden hat. Aus dem nicht geschwefelten Semicarbazid läfst sich merkwürdigerweise das I tetrazolon nicht darstellen; es entsteht vielmehr aus Diphenylsemicarbazid und petriger S. eine leicht isolierbare Nitrosoverb., welche in Ggw. von W. leicht spalten wird, wobei das zurückgebildete Semicarbazid zu der obengenannten Azov oxydiert wird. Diese Azoverb. entsteht auch aus Diphenylsemicarbazid durch O dation mit Eisenchlorid. — Diphenylsulfosemicarbazid in alkoholischer Lsg., mit 3 Mol. entsprechenden Menge HCl und dann mit der 2 Mol. entsprechenden Me

Natriumnitrit versetzt, scheidet Schwefel aus. Neutralisiert man mit NaOH, so fällt rotes *1.4-Diphenylisotetrazolon*, Nadeln aus A., F. 110°, welches sich beim Erhitzen über seinen F. unter Aufbrausen zers., Farbstoffcharakter besitzt, deren Chlorhydrat bei 164°, deren Sulfat bei 188°, deren Pikrat bei 133—134°, deren Platindoppelsalz bei 218° schm., und deren Nitrat wl. in W. ist. — Wird statt der schwefelhaltigen Verb. bei obiger Rk. Diphenylsemicarbazid verwendet, so erhält man Nitrosodiphenylsemicarbazid, F. 174—175°, welches die LIEBERMANN'sche Rk. giebt und sich an feuchter Luft unter Entw. von salpetriger S. zers. — *Phenylazocarbonanilid* bildet sich am schnellsten bei kurzem Aufkochen der Nitrosoverb. in Eisessiglsg., es bildet orangerote Blätter aus verd. A., F. 121—122°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1686—91. 13/7. [22/6.] Erlangen. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* XII. Abhandlung. 38. *Über die Einwirkung von Säurehydraziden auf Säureazide von* **Th. Curtius** und **T. S. Hofman.** Bei Einw. von Alkalien oder alkaliähnlich wirkenden Substanzen auf Säureazide verhalten sich diese (**92**. I. 195) wie Säureester des Stickstoffwasserstoffes, z. B.:

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.CON_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NHC_6H_5 + N_3H.C_6H_5.NH_2$$

Hippurazid — Anilin — Hippuranilid — stickstoffwasserstoffsaures Anilin.

Dem entsprechend findet bei Einw. von Säurehydraziden auf Säureazide unter Bildung von sym. Diacidylhydrazinen Abspaltung von Stickstoffwasserstoff statt:

$$C_6H_5.CON_3 + CH_3.CO.NH.NH_2 = C_6H_5CO.NH.NH.CO.CH_3 + N_3H.$$

Benzazid — Acethydrazid — Benzoylacetylhydrazin.

Unter gewissen Umständen, besonders beim Kochen in Acetonlsg. wirken jedoch die Hydrazide auf die Säureazide in derselben Weise, wie z. B. W., A. oder Brom, ein (**92**. I. 195), indem das Prod. unter Abspaltung von Stickstoff u. Austausch der Carbonylgruppe und des am Kern verbliebenen Stickstoffatomes in ein Derivat der Carbaminsäure umgewandelt wird. Es entstehen also durch Einw. von Säurehydraziden auf Säureazide Carbaminsäurederivate, und zwar speziell Derivate des Semicarbazids $NH_2.CO.NH.NH_2$, z. B.:

$$C_6H_5.CO.N_3 + C_6H_5.CO.NHNH_2 = N_2 + C_6H_5.NHCO.NH.NH.CO.C_6H_5$$

Benzazid — Benzhydrazid — Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin (Phenylbenzoylsemicarbazid).

Bei energischer Einw. mittels SS. zerfallen diese Körper in Anilinsalz, Kohlensäure, Hydrazinsalz u. die S. des zugehörigen Säureradikals, z. B.:

$$C_6H_5.NH.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 + 2H_2O =$$

Phenylbenzoylsemicarbazid

$$C_6H_5.NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_5.CO_2H.$$

Bei gelinder Einw. von Säuren wird aus diesen Phenylcarbaminsäurederivaten zunächst nur die Säuregruppe abgespalten, wobei die Salze des Phenylcarbaminsäurehydrazids, $C_6H_5.NH.CO.NH.NH_2$, entstehen, z. B.:

$$C_6H_5.NH.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.NH.CO.NH.NH_2 + C_6H_5.COOH.$$

Phenylbenzoylsemicarbazid — Phenylsemicarbazid

Letzteres gelingt nur unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln, und geht der Einfluß der Mineral-S. leicht unter Zerfall des Phenylcarbaminsäurehydrazids in Anilinsalz, Kohlensäure und Hydrazinsalz weiter, z. B.:

$$C_6H_5.NH.CO.NH.NH_2 + H_2O = C_6H_5.NH_2 + CO_2 + N_2H_4.$$

Unter Umständen kann auch durch die Mineralsäure, z. B. in dem ursprünglichen Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin der Hydrazinrest mit dem Säureradikal abgespalten werden:

$$C_6H_5.NHCO.NH.NH.COCH_3 + H_2O = C_6H_5.NH.CO_2H + NH_2.NH.CO.CH_3$$

Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin Phenylcarbaminsäure Acethydrazid.

Verbb.: 1. *Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin (Phenylbenzoylsemicarbazid)*, $C_6H_5NH.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$ (F. 212°, farblose, glänzende Krystalle aus A., Eg.; ll. in A., Eg.; swl. in h. W.; unl. in k. W.), erhalten durch Kochen (ca. 6 Stunden) molekularer Mengen von Benzazid und Benzhydrazid in Acetonlsg. (Rk. s. oben); wird durch konz. Salzsäure (120°; Rohr; 4 Stunden), und durch verd. Schwefelsäure (Kochen, 6 Stunden) in Hydrazin, Anilin, Kohlens. und Benzoës. (Rk. s. oben) gespalten u. beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefels. (1 : 500) in Benzhydrazid, Anilin und Kohlens. zerlegt:

$$C_6H_5NHCO.NH.NH.CO.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5NH_2 + CO_2 + H_2N.NH.CO.C_6H_5.$$

2. Phenylcarbaminsäure-m-nitrobenzoylhydrazin (Phenyl-m-nitrobenzoylsemicarbazid), $C_6H_5NH.CO.NH.NHCO.C_6H_4.NO_2$ (F. 204°, gelbliche Blättchen; sll. in h. Eg.; ll. in k. Eg.; zll. in h. absol. A.; fast unl. in Ä., Bzl.; unl. in W.), erhalten aus Benzazid und m-Nitrobenzhydrazid durch Kochen in Acetonlsg.:

$$C_6H_5CON_3 + C_6H_4(NO_2)CO.NH.NH_2 = N_2 + C_6H_5NHCO.NH.NH.CO.C_6H_4.NO_2;$$

spaltet sich beim Erhitzen mit konz. Salzs. in Anilin, Kohlendioxyd, Hydrazin und m-Nitrobenzoësäure:

$$C_6H_5.NHCO.NH.NH.CO.C_6H_4(NO_2) + 2H_2O = C_6H_5.NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_4(NO_2)CO_2H.$$

3. m-Nitrophenylcarbaminsäurehydrazin (m-Nitrophenylbenzoylsemicarbazid), $(NO_2)C_6H_4.NH.CO.NH.NHCO.C_6H_5$ (F. 226°, gelbliches Krystallpulver, sll. in h. Eg.; ll. in k. Eg.), erhalten aus m-Nitrobenzazid und Benzhydrazid in Acetonlsg.:

$$C_6H_4(NO_2)CON_3 + C_6H_5.CO.NH.NH_2 = N_2 + C_6H_4(NO_2)NH.CO.NH.NH.COC_6H_5,$$

spaltet sich beim Erhitzen mit konz. Salzs. in m-Nitranilin, Kohlendioxyd, Hydrazin und Benzoësäure:

$$C_6H_4(NO_2)NHCO.NH.NH.CO.C_6H_5 + 2H_2O = C_6H_4(NO_2)NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_5.CO_2H.$$

4. *Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin (Phenylacetylsemicarbazid)*, $C_6H_5.NH.CO.NH.NH.CO.CH_3$ (F. 171,5°, perlmutterglänzende, weiße Blätter oder Nadeln aus wss. A. oder aus W.; wl. in Ä.; ll. in A.; sll. in Eg., sd. W.), erhalten durch Kochen von *Acetonylacetylhydrazin*, $CH_3CO.NH.N:C(CH_3)_2$ (F. 133°, weiße Nadeln aus Lsg. von Acethydrazid in Aceton) mid Benzazid in Aceton:

$$CH_3CO.NH.NH_2 + C_6H_5.CO.N_3 = N_2 + C_6H_5NH.CO.NH.NH.COCH_3;$$

Acethydrazid

wird durch Säuren bei energischer Einw. in Anilin, Kohlendioxyd, Hydrazin und Essigsäure gespalten:

$$C_6H_5.NHCO.NH.NH.CO.CH_3 + 2H_2O = C_6H_5.NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + CH_3.COOH.$$

Wird Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin in konz. Schwefels. (15 Teile) gelöst, und die Fl. sofort in Wasser (10 Teile) gegossen, so resultiert *Phenylcarbaminsäurehydrazid*, $C_6H_5.NH.CO.NH.NH_2$ (F. 122°, farblose, glänzende Blätter aus h. W.; ll. in A., Chlf., h. Bzl.; farblose Nadeln aus Bzl.; primäres Hydrazid, stark reduzierend).

Letzteres vereinigt sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung zu wl., krystallinischen Prodd. und giebt mit salpetriger S. sofort das *Phenylcarbaminsäureazid*, $C_6H_5.NHCO.N_3$ (F. 103—104°, farblose Blätter; unl. in W.; ll. in Ä. und A.; sublimiert unter wenig gewaltsamer Zersetzung).

Derivate des *Phenylcarbaminsäurehydrazids*: 1. *Salzsaure Salze*: *a. Rotes Salz*, $C_6H_5.NHCONH.NH_2.2HCl$ (F. 213°; bei 190° Verlust der Farbe; rötliche Prismen, ll. in W.). — b. *Violettes Salz*, $C_6H_5.NH.CO.NH.NH_2.HCl$. — 2. *Benzalphenylcarbaminsäurehydrazin*, $C_6H_5.NH.CO.NH.N:CH.C_6H_5$ (F. 174°, farblose Nadeln aus h. A.), mittels Benzaldehyd. — 3. *o-Oxybenzalphenylcarbaminsäurehydrazin*, $C_6H_5.NH.CO.NH.N:CH.C_6H_4(OH)$ (Nädelchen; unl. in W.; wl. in h. A.), mittels Salicylaldehyd. — 4. *Cinnamylverbindung*, $C_6H_5.NH.CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$ (gelbe, wollige Nädelchen), mittels Zimmtaldehyd. — 5. *Acetonylverbindung*, $C_6H_5.NH.CO.NH.N:C(CH_3)_2$ (F. 155—156°, farblose Nadeln, wl. in W.; sll. in A., Bzl., Chlf.), mittels Aceton. (J. pr. Chem. [2.] **53**. 513—31. 25/6. [Juli 1895.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

O. Lohse, *Versuche der Kombination von Benzophenonchlorid mit Benzol und Toluol und über Tetraphenyläthylen.* Benzophenonchlorid, $(C_6H_5)_2CCl_2$, wird in Bzl.- oder Toluollsg. durch Aluminiumchlorid in Triphenylmethan, Triphenylcarbinol etc. verwandelt. Verwendet man statt des Aluminiumchlorids Zinkstaub, so erhält man Tetraphenyläthylen, F. 221°, und die von PAAL beschriebenen α- u. β-Benzpinakoline. Die Rkk. verlaufen nach den Gleichungen:

$$2(C_6H_5)_2CCl_2 + 2Zn = 2ZnCl_2 + (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2 \quad \text{und}$$
$$2(C_6H_5)_2CCl_2 + Zn + ZnO = 2ZnCl_2 + (C_6H_5)_2\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{C\;.\;C}(C_6H_5)_2.$$

Nach der letzteren Gleichung entsteht das α-Benzpinakolin, welches sich in Ggw. von Chlorzink in die β-Modifikation umlagert. Vf. arbeitet eine Methode aus, um auf diesem Wege Tetraphenyläthylen in guter Ausbeute neben geringen Mengen der Pinakoline zu gewinnen, und verfährt dabei derart, dafs er statt des Zinkstaubs den nach der folgenden Gleichung:

$$CuSO_4 + 2Zn = ZnSO_4 + (Cu,Zn)$$

gewonnenen Kupferzinkstaub verwendet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1789—91. 13/7. [2/7.] Greifswald. Chem. Univ.-Lab.)

FROMM.

A. Christomanos, *Über einige Reaktionen des Benzonaphtols.* Der Benzoësäure-β-naphtolester wird gegenwärtig häufig statt des β-Naphtols in der Heilkunde angewendet. Zur Erkennung selbst sehr kleiner Mengen dieses Körpers dienten folgende Rkk. In der etwa dreifachen Menge konz. Schwefels. löst sich Benzonaphtol nach einiger Zeit schon in der Kälte mit hellgelber Farbe; Erhitzen beschleunigt die Auflösung. Die durch Erhitzen erhaltene schwefelsaure Lsg., stark mit W. verd., zeigt, wenn sie mit NH_3 übersättigt wird, eine ausgezeichnet lebhafte, nachhaltige u. selbst bei kleinsten Quantitäten oder gröfserer Verdünnung deutliche, hellgrüne Fluoreszenz. Wird Benzophenol mit konz. Natronlauge gekocht, wobei eine mehr oder weniger trübe Lsg. erfolgt, letztere mit viel W. verd. und mit konz. HCl stark übersättigt, so tritt nach einiger Zeit während des Abkühlens eine deutlich erkennbare Rosafärbung der Fl. ein. Einige Tropfen konz. Salpeters. beschleunigen das Auftreten der Färbung und machen dieselbe schwach kirschrot. (Chem.-Ztg. **20**. 583. 22/7. Athen. Univ.-Lab.)

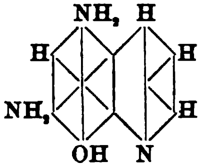
MEYER.

Ad. Claus u. **E. Dewitz**, 167. *m-ana-Dinitro-o-oxychinolin.* Das m-ana-Dinitro-o-oxychinolin, $C_9H_5N_3O_5$ (F. gegen 320° unter Aufschäumen u. vollständiger Zers.: bei 276°

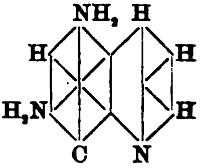
Bräunung; feurig gelbes Krystallpulver, resp. glzd. dunkelgelbe Krystallplä unl. in W. etc.; l. in h. Alkalien und konz. SS. zu Salzen), wird nach Neug durch Nitrieren des Oxychinolins in Eg.-Lsg. erhalten.

Derivate desselben: 1. Kaliumsalz, $KO.C_9H_4(NO_2)_2N$ + $0,5H_2O$ (dunk Nädelchen aus h. W.), mittels KOH-Lsg. — 2. Kupfersalz, $Cu[O.C_9H_4(NO_2)_2$ H_2O (hellgrüne Flocken), mittels h. $CuSO_4$-Lsg. — 3. Chlorbariumverb., KO $(NO_2)_2N$ + $2BaCl_2$ + $3H_2O$ (hellgelber, flockiger Nd.), mittels Kaliumsalz u. — 4. *m-ana-Diamido-o-oxychinolin* (I.), $C_9H_9N_3O$ (mattrotes Krystallpulver, l. in W. erhalten als salzsaures Salz durch Reduktion des Dinitrooxychinolins mittels de rechneten Menge $SnCl_2$ in konz. Salzs.; bildet zwei ineinander überführbare, sal Salze, nämlich die Verbb. $C_9H_9N_3O.2HCl$ (scharlachrote Nadeln) u. $C_9H_9N_3O$. (dunkelbraune Nadeln), ist eine zweisäurige Base, u. hat demnach eine Amido in dieser Hinsicht ihre Funktion eingebüfst. Übereinstimmend hiermit sin monoamidierten Derivate des Chinolins einsäurig und Triamidochinolin dreisäurig, so dafs also immer eine Amidogruppe mehr oder weniger ihre cität einbüfst.

I.



II.



Verbb. des m-ana-Diamido-o-oxychinolins: a. *Acetylverbindung*, $C_9H_7N_3O(C_2H$ (F. 240° unter Aufschäumen; hellgelbe, seidenglzd. Nadeln aus A.). — b. *Benzo bindung*, $C_9H_7N_3O(CO.C_6H_5)_2$ (F. 263—264°, gelbe Nädelchen aus A.). — 5. *m- Diamidochinolin* (II.), $C_9H_5(NH_2)_2N$, als jodwasserstoffsaures Salz durch Redu des m-ana-Diamido-o-oxychinolins mittels HJ erhalten. Von den HJ-Salzen exist ein solches mit 3 Mol. HJ (fast schwarze Krystallaggregate) und ein solches von Zus. $C_9H_5(NH_2)_2N.2HJ$ (hochrote Krystalle). — *Platindoppelsalz*, $C_9H_5(NH_2)_2N.2$ $PtCl_4$ (dunkelrotes, mehr bräunliches Pulver). — 6. *o-Amido-m-ana-dinitroch* $C_9H_4(NH_2)(NO_2)_2N$ (F. 187—188°, hellgelbe Nadeln aus Bzl.; nicht basisch), aus ana-Dinitro-o-oxychinolin mittels konz. Ammoniak (Überschufs) bei 180° (3—4 S Rohr). — 7. *o-m-ana-Triamidochinolin*, $C_9H_4(NH_2)_3N$ (F. oberhalb 350°, rotbr bis schwarze, glzd. Krystalle aus Chlf.-PAe.), durch Reduktion der vorigen Verb mittels $SnCl_2$ und HCl, giebt das salzsaure Salz $C_9H_4(NH_2)_3N.3HCl$ (fast schw glzd. Krystalle; ll. in W.). (J. pr. Chem. [2.] **53**. 532—49. 25/6. [Juni]. Frei i. B. Chem. Univ.-Lab.) Wach

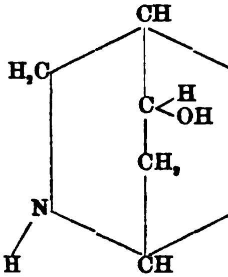
F. Schlagdenhauffen u. **E. Reeb**, *Über Coronilla und Coronillin.* Vff. h die Bestandteile der Coronillen, namentlich die Samen von Coronilla scorpi botanisch u. chemisch untersucht. Aus dem gepulverten Samen wurde mittels ein orangegelbes, fettes Öl (4,3%), D. 0,912, welches mit H_2SO_4 braun u. auf Z von $FeCl_3$ violett wird, ausgezogen. Es enthält Cholesterin, etwas Lecithin u. bei der Verseifung Öls., Arachiss., Stearins. und Palmitins. — *Coronillin.* 1 kg öltes Samenpulver wurde sechs Stunden mit der sechsfachen Menge W. bei digeriert, die M. nach dem Erkalten mit ebensoviel 95%ig. A. versetzt, nach tägigem Stehen filtriert und eingedampft auf ca. $^1/_8$ seines Gewichts. Nach 24 scheiden sich Krystalle der Zus. $C_7H_4O_2$ ab, welche wegen ihres beim E gebenden cumarinartigen Geruches *Pseudocumarin* genannt wurden. Die von Krystallen abfiltrierte Fl. wurde zur Extraktdicke eingedampft und das Filtrat

95°/₀ig. A. (auf 50 g Extrakt 3 l A.) gel., die Lsg. filtriert, A. abdestilliert, der Rückstand in W. gel. u. mit Ä. ausgeschüttelt. Die ausgeätherte, auf 100 g eingedampfte wss. Lsg. wurde auf dem Wasserbade mit Na_2SO_4 und $MgSO_4$ zers., wobei sich eine dicke M. abschied, welche in A. gel. wurde. Die filtrierte alkoh. Lsg. wurde dann mit Bleiessig zers., das Filtrat mit H_2S entbleit, filtriert, eingetrocknet, noch einmal in W. gel., über Porzellanerde filtriert und wieder eingetrocknet. Der mit sd. Chlf. und Ä. gewaschene und in sehr wenig A. gel. Rückstand wurde schließlich mit Ä. versetzt und die filtrierte gelbliche Lsg. eingedampft, wobei das Coronillin als bernsteingelbes Pulver zurückbleibt. Zus. $C_7H_{12}O_5$, ll. in W., A., Aceton, swl. in Ä. und Chlf. Es ist ein Glykosid und spaltet sich mit verd. SS.:

$$2(C_7H_{12}O_5) + 3H_2O = C_8H_{12}O_7 + C_6H_{12}O_6.$$

Das Coronillin giebt mit H_2SO_4, H_2SO_4 + Br, $FeCl_3$ u. KJ ungefähr die gleichen Rkk. wie die Digitalinmarken des Handels (jedoch nicht die blaue Rk. mit LAFONT's Reagens) und zeichnet sich durch eine charakteristische, kirschrote bis rotbraune Färbung, welche auf Zusatz von HNO_3 und einer Spur $CuCl_2$ entsteht, aus. In seiner physiologischen Wirkung ist Coronillin den Digitalisglykosiden sehr ähnlich. (Z. Österr. Apoth.-V. **34**. 487—90. 20/6.; 507—10. 1/7.; 527—32. 10/7.) V. SODEN.

Richard Willstätter, *Über ψ-Tropigenin*. IV. Mitteilung. Ebenso wie Tropin in das isomere ψ-Tropin übergeht (**96**. I. 1127), kann auch Tropigenin in ψ-Tropigenin von gleicher Konstitution:



umgewandelt werden.

Reduziert man nämlich 5 g *Nortropinon-*carbamat (S. 301) in 50 g A. mit 5 g Na, so erhält man beim Ausäthern ψ-Tropigenin, welches aus alkoh.-äth. Lsg. durch Einleiten feuchter CO_2 in Form eines feinen Krystallmehles als *Carbamat*, $(C_7H_{12}NO)_2CO_2$, F. 138—140°, gefällt wird. Aus letzterem scheidet k. konz. NaOH die freie Base in feinen Nadeln ab, welche sll. in W. und A. sind und an der Luft begierig CO_2 anziehen. Die Base giebt, mit CrO_3 oxydiert, Nortropinon zurück; ihr Au-Salz schmilzt bei 211—212° (Zers.), ihr Pt-Salz bei 240° (Zers.), *n-Benzoyl-ψ-tropigenin*, $C_7H_{12}ON.CO.C_6H_5$, F. 165—166°, viel leichter löslich in w. als in k. W. (Unterschied vom Benzoyltropigenin), zwl. in k. A. und h. Bzl., swl. in k. Bzl. und Ä., unlösl. in Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1636—39. 13/7. [17/6.] München. Chem. Lab. d. kgl. Akademie d. Wiss.) V. SODEN.

O. Hesse, *Zur Kenntnis des Hyoscins* (vergl. S. 182). LADENBURG hat 1880 in dem von E. MERCK dargestellten sog. „amorphen Hyoscyamin" mittels Goldchlorid neben Hyoscyamin eine neue Base, das Hyoscin, gefunden, dem er die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ gab. Vf. hat nachgewiesen, dafs Hyoscin die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ hat, womit LADENBURG's analytische Befunde auch im allgemeinen übereinstimmen. Auf diese letztere Formel stimmten jedoch nicht die Analysen, welche LADENBURG mit dem Pseudotropin, dem basischen Spaltungsprod. des Hyoscins (vom Vf. „Oscin" genannt), erhalten hat. Das kommt daher, dafs das Pseudotropin LADENBURG's infolge seiner Darst. aus „amorphem Hyoscyamin" tropinhaltig war. Das von LADENBURG analysierte Pt-Doppelsalz war Tropinplatinchlorid, welches aus einem Gemenge der Pt-Salze des Tropins und Oscins zuerst auskrystallisiert. Da Hyoscin u. Hyoscyamin sich durch ihre Goldsalze schwierig trennen lassen, so enthielt auch das Pt-Salz, das LADENBURG aus demjenigen Spaltungsprod. darstellte, welches aus „mög-

lichst reinem" Hyoscingoldsalz gewonnen war, Tropin. Dagegen erhielt Lad... aus einem Gemenge der Oscin- und Tropingoldsalze das Oscingoldsalz als ... Krystallisation, mit dessen Formel $C_8H_{13}NO_2.AuCl_4H$ denn auch Ladenburg's ... lyse gut stimmte. Scheidet man daher Ladenburg's Angaben über das fr... Spaltungsprod. des Hyoscins, welche sich mehr oder weniger auf Tropin be... aus, so findet man eine befriedigende Übereinstimmung mit Vf.'s Beobacht... über Oscin.

Für das Hyoscin sind charakteristisch dessen Goldsalz, F. 198—199°, lösl... 510 Tln. HCl-haltigem W. bei 50° (pro 1 l 10 ccm HCl von D. 1,19 enthaltend), ... das Bromhydrat. Letzteres krystallisiert aus W. in grofsen, rhombischen Kryst... mit $3H_2O$, $[\alpha]_D$ —22,5°, welche es im Exsikkator verliert Das entwässerte ... (F. 181°) krystallisiert aus absolutem A. wasserfrei, aus 95°/₀igem A. mit 2... $[\alpha]_D$ des Bromhydrats —25,7°. Unter dem Einflufs von KOH zers. sich Hy... bromhydrat in wss. oder alkoh. Lsg. in Oscin und Tropasäure:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O = C_8H_{13}NO_2 + C_9H_{10}O_3;$$

letztere geht dabei allmählich unter H_2O-Abspaltung in Atropas., $C_9H_8O_2$, ü... Alkalicarbonate bewirken diese Veränderungen nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. ... 1771—76. 13/7. [24/6.].) v. Sod...

O. Hesse, *Über Scopolamin und Atroscin* (vgl. vorst. Ref. und S. 182, sowie ... I. 1277). Bender hat aus den Wurzeln von Scopolia atropoides neben Hyoscy... das Hyoscin in krystallisiertem Zustande gewonnen, welches früher nur amorph ... halten worden war. Schmidt erklärte dieses Alkaloid jedoch für neu u. nannt... Scopolamin. Diese Ansicht, welche sich namentlich auf die verschiedenen FF. ... Au-Salze beider Alkaloide stützte, wurde vom Vf. widerlegt. Scopolamin hat ... gleichen Eigenschaften wie Hyoscin, sein Au-Salz denselben F. 198°. — Merck ... auch beide Alkaloide für identisch, nennt jedoch Hyoscin aus Scopoliawurzel Sc... amin. Da nun das Scopolamin günstiger wirken soll wie Hyoscin, so hat Vf. ... schiedene käufliche Scopolaminbromhydrate untersucht und gefunden, dafs dies... neben Hyoscinbromhydrat wechselnde Mengen des Bromhydrats eines neuen, ge... drehenden Alkaloids, „Atroscin", enthalten (**96**. I. 1277). Die Darst. des Atros... $C_{17}H_{21}NO_4$, gelingt nur aus einem völlig trockenen, an Atroscinbromhydrat re... haltigen „Scopolaminbromhydrat" durch öfteres Umkrystallisieren desselben ... möglichst wenig h. 97°/₀ig. A., bis die ausgeschiedenen Krystalle, welche vor ... neuen Lsg. im Exsikkator entwässert werden müssen, in wss. Lsg. keine opt... Drehung mehr zeigen. Aus der wss. Lsg. dieser inaktiven Krystallmasse gew... man das Alkaloid durch Fällen mit NH_3 u. Ausschütteln mit Chlf. als firnisarti... bei ca. 50° schm. Rückstand, ll. in Ä., A., Bzl., Chlf. etc. Mit wenig W. bei ... stehen gelassen, nimmt Atroscin $2H_2O$ auf und bildet schöne, farblose Nadeln, ... 36—37°, welche im Exsikkator unter Wasserverlust in eine hyaline M., F. ca. ... übergehen. Salze des Atroscins: Chlorhydrat, lange, farblose Nadeln; Au-Salz, g... Blättchen, F. 201—202°, auf ca. 205° erhitzt, erfolgt schwaches Schäumen; Br... hydrat, grofse, glasglänzende Krystalle mit verschiedenem Wassergehalt (aus W... Jodhydrat, farblose Prismen. — Atroscin giebt mit KOH oder NaOH in wss. L... dieselben Spaltungsprodd., Oscin u. Atropas., wie Hyoscin; beide Alkaloide kön... nicht ineinander übergeführt werden. Durch diese Spaltung erklärt sich auch ... Verminderung der Drehung einer „Scopolaminlsg." auf Zusatz von NaOH. U... Berücksichtigung, dafs in käuflichen Scopolaminbromhydraten Hyoscin- u. Atros... bromhydrat mit je $3H_2O$ enthalten sind, läfst sich aus der Drehung der käuflic... Prodd., da Atroscin u. dessen Salze inaktiv sind, das gegenseitige Mengenverhä... beider Alkaloide leicht bestimmen.

Königshöfer hat die physiologischen Eigenschaften des Atroscins untersucht: Dasselbe ist bezüglich seiner pupillenerweiternden Wirkung identisch mit Atropin u. Scopolamin, welche es jedoch in pathologischen Fällen entschieden übertrifft; bezüglich seiner akkommodationslähmenden Wirkung übertrifft es die beiden anderen Alkaloide um das 2—4-fache. Die Wirkung auf das Allgemeinbefinden ist, bei Benutzung gleicher Mengen, für 0,2%ig. Atroscinlsg. nicht stärker wie 1%ig. Atropinlsg. oder 0,4%ig. Scopolaminlsg. — Vf. vergleicht schliefslich in einer tabellarischen Übersicht die Eigenschaften von Atroscin und i-Scopolamin SCHMIDT (**94**. II. 953) und glaubt, dafs das i-Scopolaminbromhydrat in der Hauptsache Atroscinbromhydrat war, welches mit geringen Mengen einer + drehenden Substanz verunreinigt war. — Die physiologische Wirkung eines schwach drehenden (—12°) käuflichen Scopolaminbromhydrats war geringer nach KÖNIGSHÖFER, als von Atroscinbromhydrat; letzteres dürfte die günstigere Wirkung des Scopolamins aus Scopoliawurzel gegenüber dem Hyoscin aus Hyoscyamus bedingen. Der Ausdruck „Scopolamin" ist nach diesem Gesagten aus der Litteratur zu streichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1776—85. 13/7. [24/6.].)

V. SODEN.

Erwin E. Ewell, *Die Chemie der Kaktaceen.* Der Vf. hat die Geschichte der Kaktaceenalkaloide einer sehr sorgfältigen Bearbeitung unterzogen, um seine Landsleute zu dem Studium dieser interessanten, besonders von HEFFTER (**94**. II. 565. 1042) u. LEWIN (**95**. I. 219) bearbeiteten Körper anzuregen. In einer Tabelle stellt Vf. die wichtigsten Resultate erwähnter Forscher übersichtlich zusammen u. kündigt endlich physiologische und chemische Unterss. über Anhaloniumalkaloide an. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 624—43. Juli. [11/5.] Washington. Chem. Lab. of the N. S. Departm. of Agricult.)

HEFELMANN.

R. Cohn, *Über die Abspaltung eines Pyridinderivates aus Eiweifs durch Kochen mit Salzsäure.* Caseïn mit der dreifachen Menge konz. HCl 5 Stdn. lang gekocht, liefert neben den bekannten Spaltungsprodukten Tyrosin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, CO_2, NH_3, eine jodoformgebende Verb., eine ölige Säure und einen krystallinischen Körper, dessen Eigenschaften im folgenden beschrieben werden. Durch ein umständliches Verf. von den anderen Verbb. getrennt, scheidet sich die fragliche Verb. in einer Ausbeute von höchstens 6 g aus 1000 g Caseïn ab. Die neue Verb. ist swl. in W., krystallisiert aus W. in fächerförmig gruppierten Nadeln, schm. bei 295° u. zeigt ein aufserordentlich grofses Sublimationsvermögen. Die neue Verb. ist neutral und gegen konz. HNO_3, auch gegen konz. H_2SO_4 selbst bei 100° beständig. Die Analysen stimmen etwa auf eine Verb. C_5H_7NO (die Zahlen für Wasserstoff fallen meist zu hoch aus). Mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome erhitzt, liefert die neue Verb. Pyridin u. ist demnach vielleicht als *Dihydrooxypyridin* anzusprechen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1785—89. 13/7. [24/6.] Königsberg i. Pr. Lab. f. Pharmakol. u. med. Chem.)

FROMM.

Thomas B. Osborne und **George F. Campbell**, *Die Proteïde der Kartoffel.* Bisher lagen nur Unterss. von RÜLING, RITTHAUSEN, ZÖLLER und VINES vor. Vff. prefsten die gereinigten, geschälten Kartoffeln in einer Drogenpresse aus, kolierten den Saft durch Leinwand, liefsen den gröfsten Teil der suspendierten Stoffe absitzen, sättigten den klaren Saft mit $(NH_4)_2SO_4$ und filtrierten den entstandenen Nd. ab. Die Pülpe wurde mit W. gewaschen und die Waschwässer ebenfalls mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt. Die $(NH_4)_2SO_4$-Ndd. wurden vereinigt, in Salzlösung gelöst, filtriert und dialysiert. Darauf wurde die gewaschene Pülpe mit NaCl-Lsg. behandelt und das dadurch extrahierte Proteïd mit $(NH_4)_2SO_4$ gefällt und wie oben gel., filtriert und dialysiert. Das in sehr geringer Menge auf dem Dialysator bleibende Globulin wurde nach 14 Tagen abfiltriert. Das Globulin aus dem Saft und dem Salzextrakt wurde in Salzlsg. gel., von einer beträchtlichen Menge unl. Globulins abfiltriert u. die Lsg.

abermals dialysiert. Nach Entfernung der Chloride wurde der Inhalt des Dialysators filtriert das wiedergefällte Globulin mit Wasser und A. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet (Nd. I. 7,34 g). Das Filtrat von I. wurde mit NaCl gesättigt, wodurch alles gel. gebliebene Globulin ausgefällt wurde. Der Nd. wurde in Salzwasser gel. und in W. dialysiert bis zum Verschwinden der Chloride, darauf der Dialysator in A. übertragen, welcher bald alles Proteïd fällte. Nach Waschen mit W. und absol. A. betrug der Nd. II. 0,5 g. Aus den Filtraten der Ndd. I. u. II. wurden noch auf gleiche Weise, wie oben, drei weitere Ndd. erhalten, welche bei der Elementaranalyse folgende Werte ergaben:

	C Prozente	H Prozente	N Prozente	S Prozente	O Prozente
Kartoffel-Globulin, Tuberin	53,62—53,58	6,80—6,91	16,15—16,35	1,22—1,27	21,88—22,21
Ritthausen's Tuberin	53,87	7,30	15,76—15,98	0,86	21,99

Ritthausen erhielt das Kartoffel-Globulin durch Koagulation des Saftes bei 65° und 76°, und dasselbe ist jedenfalls identisch mit dem Globulin der Vff. In 10%ig. NaCl-Lsg. trübt sich das Globulin bei 56°, wird aber noch nicht vollständig bei 80° gefällt; ein flockiger Nd. wird im allgemeinen schon bei 60—65° gebildet. — Die Proteïde der Kartoffel bestehen nach den Unterss. der Vff. aus einem Globulin, für welches Vf. die Bezeichnung *Tuberin* vorgeschlagen hat, und aus einer Proteose, die nur in sehr geringer Menge zugegen ist. Tuberin wird gefällt aus seinen Lösungen durch Sättigen derselben mit NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$ oder $(NH_4)_2SO_4$. Essigsäure u. HNO_3 erzeugen einen im Überschuſs der Säure selbst bei Ggw. von Salzen ll. Nd. $HgCl_2$ giebt keinen Nd., während Pikrins. und Tannin das Globulin niederschlagen. Die Biuret-, die Millon'sche und die Xanthoproteïnrkk. fallen positiv aus. Tuberin ist l. in sehr verd. Salzlsgg., und daher enthält der Kartoffelsaft den gröſseren Teil dieses Proteïds. Durch Dialyse wird es langsam u. unvollkommen gefällt, weil sich auf diesem Wege nur schwer alle l. Salze entfernen lassen. Wie andere l. Globuline geht Tuberin leicht in unlösl. Modifikationen über, so daſs z. B. die durch Dialyse isolierten Tuberinmengen in hohem Maſse in Salzlsgg. unl. sind. Bei Ggw. von A. verliert es sehr schnell seine Löslichkeit. In 10%ig. NaCl-Lsg. gel., zeigt es je nach den Versuchsbedingungen einen wechselnden Koagulationspunkt. Im allgemeinen treffen die oben gemachten Angaben zu. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 575—82. Juli. [21/5.] Connecticut. Agrikult. Exp. Stat.) Hefelmann.

Thomas B. Osborne und **George F. Campbell**, *Legumin und andere Proteïde der Erbse und Wicke.* In der neueren Litteratur begreift man unter Legumin die durch kaustische Alkalien aus Leguminosen extrahierten und durch das Extraktionsmittel mehr oder weniger veränderten Eiweiſskörper, in der älteren Litteratur dagegen hat man dieser Begriffsbezeichnung Eiweiſskörper verschiedener chemischer Natur subsumiert. — Proteïde der Erbse u. der Wicke. Erbsen u. Wicken enthalten dieselben Eiweiſskörper, welche fast ganz, wenn nicht vollständig, in 10%ig. NaCl-Lsg. l. sind. Der gröſsere Teil dieser Proteïde besteht aus einem Globulin, dem *Legumin* Braconnot's, der bei der Dialyse seiner Salzlsgg. leicht gefällt wird. Die vorherrschende Meinung, daſs Legumin nur in SS. und Alkalien l. sei, ist irrig, nachdem zumal Ritthausen nachgewiesen hat, daſs es ein echtes Globulin ist. Nach den Analysen von 31 Präparaten aus Erbsen und Wicken kommt dem Legumin folgende Elementarzus. zu:

	C	H	N	S	O
%	52,15	6,96	17,98	0,43	22,48.

Legumin ist ll. in NaCl-Lsgg. mit über 5% NaCl, weniger l. in verd. NaCl-Lsgg., swl. in weniger als 1%ig. NaCl-Lsg. Durch Verd. mit W. wird Legumin aus konz. NaCl-Lsg. reichlich gefällt. Die NaCl-Lsgg. des Legumins werden durch Sättigen mit NaCl oder $MgSO_4$ nicht gefällt, durch Na_2SO_4 nur bei Temperaturen über 25° u. nahezu vollständig bei 34°. Mit HNO_3, MILLON's u. ADAMKIEWITSCH's Reagens liefert es die bekannten Proteïdrkk. Die Biuretrk. liefert mit konz. Leguminlsgg. zuerst eine Violettfärbung, die beim Stehen karmoisinrot wird, wie bei Ggw. von Peptonen. Das Legumin aus der Wicke wird durch Hitze nickt koaguliert, die konz. Lsg. wird selbst beim Sd. nicht einmal getrübt, während Leguminlsg. aus der Erbse beim Erhitzen teilweise koaguliert und im sd. Wasserbade nach einiger Zeit eine Gallerte abscheidet. Zu diesen Unterschieden zwischen beiden Leguminen tritt noch der hinzu, dafs das Wickenlegumin grofse Neigung zeigt, bei der Dialyse halbfeste MM. zu bilden. Vff. sind der Meinung, dafs diese Differenzen nur den Begleitstoffen des Legumins in beiden Samen zuzuschreiben sind. — Aufser dem Legumin enthalten Erbsen und Wicken noch in sehr geringer Menge ein anderes Proteïd — Albumin oder Globulin —, das in sehr verd. Salzlsgg. ll. ist und bei 80° koaguliert wird. Zusammensetzung:

	C	H	N	S	O
%	53,48	6,89	16,43	1,01	22,19.

Endlich war in beiden Samen noch eine geringe Menge Proteose nachzuweisen. — Auf die Bestimmung der Gesamtmenge der Proteïde und die Unters. der nur in geringer Menge in diesen Samen vorkommenden Proteïde wurde verzichtet. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 583—609. Juli. [21/5.] Connecticut Agricult. Exp. Stat.) HEFELM.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Über Angelikaöl.* Ein bei der Destillation von Angelikawurzel erhaltener, schwer flüchtiger, brauner Ölnachlauf (von SCHIMMEL & Co.) wurde untersucht. Derselbe setzte nach längerem Stehen eine sehr geringe Menge Krystalle, F. 74—77°, ab und siedete bei 20 mm zwischen 125—230°, wobei ein zäher Rückstand zurückblieb, aus dem mit PAe. gelbliche Schüppchen, F. 68—70° (Anhydrid einer Oxys.?), isoliert wurden. Das bei der Verseifung des einmal im Vakuum destillierten Ölnachlaufs mit alkoh. KOH zurückgebliebene Öl bestand hauptsächlich aus höher sd. Terpenen, K. 240—270°. Aus der alk. Verseifungslauge schied H_2SO_4 als Hauptbestandteil eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ll., bei 84° schm. (aus Ä. gereinigt) S. ab, welche einer *Oxypentadecylsäure*, $C_{15}H_{30}O_3$, entsprach und nicht im freien Zustande im Öl enthalten ist. Ba-Salz, weifses Pulver, *Acetylderivat* (aus Acetylchlorid und S.), perlmutterglänzende Schüppchen, F. 59°, *Brompentadecylsäure*, $C_{15}H_{29}BrO_2$ (15-stünd. Erhitzen der S. mit fünffacher Menge rauch. HBr im Rohr auf 100°), F. 65°, *Jodpentadecylsäure* (aus 40%ig. Eisessig-HJ und S.), F. 78—79°. — Aus der angesäuerten Verseifungslauge wurde aufserdem *Methyläthylessigsäure*, $C_5H_{10}O_2$, gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1811—16. 13/7. [3/7.] Bologna.) V. SODEN.

Thomas B. Osborne u. **George F. Campbell**, *Conglutin und Vitellin.* Unter den Namen Conglutin und Vitellin werden, wie die Vff. überzeugend nachweisen, wenigstens sechs vollständig verschiedene Proteïde in der Litteratur aufgeführt. Die folgende Tabelle giebt die Elementarzusammensetzung und die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale dieser Proteïde:

	Edestin	Amandin	Corylin	Excelsin	Arenalin	Co…
C	51,65	51,30	50,72	52,18	52,18	[illegible]
H	6,89	6,90	6,86	6,92	7,05	[illegible]
N	18,75	19,32	19,17	18,30	17,90	[illegible]
S	0,85	0,44	0,83	1,06	0,53	[illegible]
O	21,86	22,04	22,42	21,54	22,34	[illegible]
Die Salzlsg. gesättigt mit NaCl	kein Nd.	kein Nd.	kein Nd.	kein Nd.	völlig gefällt	[illegible]
Die Salzlsg. gesättigt mit $MgSO_4$	völlig gefällt	teilweise gefällt	teilweise gefällt	schwacher Nd.	völlig gefällt	[illegible]
Die Salzlsg. gesättigt mit $HgCl_2$	Nd.	kein Nd.	Nd.	kein Nd.	Nd.	[illegible]
10%ig. Proteïdlsg. und 10%ig. NaCl-Lsg. und das gleiche Vol. Wasser giebt:	Nd.	keinen Nd.	Nd.	schwachen Nd.	Nd.	[illegible]
Koagulation: Trübung Flocken	88° 95°	75° 80°	80° 99°	70° 84°	keine Koagulation, auch nicht beim Sd.	[illegible]
Nd. durch Dialyse	Oktaedrische Krystalle od. Spheroide-Pulver	Spheroide in halbflüssiger Masse	Pulverige Spheroide	Hexagonale Platten oder pulverige Spheroide	Pulverige Spheroide	[illegible]
Gefunden in Samen von:	Cannabis sativa; Cucurbita max.; Ricinus com. Flachs, Baumwolle, Weizen, Roggen, Gerste, Mais, Kokosnuſs	Mandel, Pfirsich	Walnuſs, Haselnuſs	Brasilian. Nuſs (Bertholletia excelsa)	Hafer	[illegible]

(J. Amer. Chem. Soc. 18. 609—23. Juli. [21/5.] Connecticut Agric. Exp. Stat.) H…

G. Ciamician u. **P. Silber**, *Über ein neues Apiol.* Dasselbe unterscheidet … von dem bekannten Apiol $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2C_3H_5$ nur durch die andere St… der Methylengruppe zu den beiden Oxymethylgruppen und wurde aus der ho… Fraktion eines aus ostindischem Samen gewonnenen Dillöles (von SCHIMMEL & … die Fraktion beträgt 30% des Gesamtöles) durch Fraktionieren derselben im Va… erhalten (Ausbeute $^2/_3$). Es bildet eine ölige, fast geruchlose Fl., ll. in den übl… Lösungsmitteln, K_{16}. 162°, K. 285° (geringe Zers.); mit Br (in Eg.) entsteht da… *bromür* eines *Monobromapiols*, $C_{12}H_{13}Br_3O_4$, F. 110°. Das „*Apiol aus Dillöl*" … mit sd. alkoh. KOH oder besser durch 6—10-stündiges Erhitzen mit 10% Natri… äthylat auf 150—170° infolge von Umwandlung der Allyl- in die Propenylgrupp… ein neues Isapiol über, eine dicke, beim Abkühlen fest werdende M. (ca. 70% A…

beute), welche durch Absaugen, Abpressen und Umkrystallisieren aus PAe. gereinigt wird; F. 44°, K. 296° (geringe Zers.), mit konz. H_2SO_4 rote Färbung. Krystallform (Bestimmung von G. Bořkis) ist verschieden von der des Isapiols aus Petersilie. Bei der Darst. des *„Isapiols aus Dillöl“* entsteht gleichzeitig ein Phenol, K_{18}. 189 bis 191°, welches wahrscheinlich identisch mit dem auf gleiche Weise aus gewöhnlichem Isapiol (**92**. II. 574) gewonnenen ist. Die dem letzteren zuerkannte Zus. $C_6H(OH)_2(OCH_3)_2C_3H_5$ scheint übrigens nicht richtig zu sein, indem Vff. durch Methylierung und Oxydation mit verd. Permanganat dieses Phenols anstatt der erwarteten S. $C_6H(OCH_3)_4COOH$ *Trimethylapionolsäure*, $C_6H(OCH_3)_3OH.COOH$, F. 139—140°, erhielten. Beiden Phenolen kommt wahrscheinlich, analog dem aus Isafrol dargestellten (**92**. I. 988), die Konstitution $C_6H.(OCH_2.O.CH_2)OH.(OCH_3)_2C_3H_5$ zu. Das Dillölisapiol bildet eine bei 115° schm. Bromverb., $C_{12}H_{12}Br_2O_4$, u. verhält sich bei der Oxydation (4 g Isapiol werden in 400 ccm h., schwach alk. W. suspendiert und unter heftigem Schütteln eine h. Lsg. von 16 g Permanganat in 800 g W. zulaufen gelassen) wie das Isapiol aus Petersilie. Aus 48 g Isapiol wurden so gewonnen 17 g *Apiolsäure*, F. 151—152°, 10 g *Apiolketonsäure*, F. 175°, und 1,2 g *Apiolaldehyd*, F. 75°, weiße Nadeln. Aus gewöhnl. Apiolketons. entsteht in der Kalischmelze Apion F. 79°, aus der entsprechenden S. aus Dillöl eine flüssige Verb. — Dem Dillölapiol liegt dasselbe Apionol, $C_6H_2(OH)_4$, wie dem gewöhnlichen Apiol zu Grunde. Durch vorsichtiges Schmelzen von Dillölapiols. (3 g) mit KOH (15 g), Ansäuern der in W. gel. Schmelze mit H_2SO_4 und Ausäthern erhält man einen braunen, wahrscheinlich aus *Dillöldimethylapionolcarbonsäure* bestehenden Sirup, welcher bei trockener Dest. unter CO_2-Entw. bei 283° *Dimethylapionol*, $C_6H_2(OH)_2(OCH_3)_2$, liefert. Acetylverb., F. 85°. Durch Methylierung mit CH_3J geht dieses Dimethylapionol in das gleiche *Tetramethylapionol*, $C_6H_2(OCH_3)_4$, F. 89°, über, das auch aus Petersilienapionol erhalten wird (für welches früher F. 81° fälschlich angegeben). — Durch Bromieren von Dillölapiols. in Eg. entstehen farblose, bei 92° schmelzende Nadeln von *Dibromapion*, $C_6Br_2(O_2CH_2)(OCH_3)_2$, welches mit Na in alkoh. Lösung das entsprechende *Apion*, $C_6H_2(O_2CH_2)(OCH_3)_2$, giebt. — Über die Stellung der substituierenden Gruppen in beiden Apiolen konnte noch keine Aufklärung erlangt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1799—1811. 13/7. [3/7.] Bologna.) v. Soden.

A. Tschirch u. **A. Balzer**, *Über den Sandarak.* (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34**. 260—62. — C. **96**. II. 184.) v. Soden.

H. C. Visser, *Über den wirksamen Bestandteil der Rinde von Streblus asper Lour).* Das *„Streblid“* ist nicht, wie in dem Verslag omtrendt den Staat van ’sLands Plantentuin de Buitenzorg 1890 vermutungsweise ausgesprochen wurde, identisch mit *Antiarin*, dem Glucosid von Antiaris Toxicaria. Es ist weder ein Alkaloid, noch ein Glucosid, sondern ein stickstofffreier Bitterstoff. In W. ist es l., und zwar leichter in k., als in w. Aus der wss. Lsg. wird es am besten mit Essigäther extrahiert. Nach dem Verdampfen desselben hinterbleibt es als eine gelbliche, amorphe M. von intensiv bitterem Geschmack, F. 65—66° C. Konz. Schwefelsäure färbt sich damit braunrot, vom Rande her allmählich in grün übergehend. Acetylchlorid wirkt heftig darauf ein unter Bildung eines gleichfalls amorphen Körpers. Es ist sehr giftig. Eine Einspritzung von 0,1 mg genügte, um einen Frosch zu töten. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 204—8. Juli.) Muhlert.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Arthus, *Die Natur der Enzyme.* Vf. bespricht die bekannten Unterss. über die Enzyme, deren Resultate auseinandergehen. Aus ihnen sei kein sicherer Schlufs

auf die Natur der Enzyme zu ziehen, die analysierten Enzyme seien unreine stanzen, woher die abweichenden Ansichten der Autoren, von denen die Enzyme als Proteïnsubstanzen, die anderen als kohlehydratähnliche Körper resultierten. Er bespricht ferner die bestehenden Hypothesen über das Wesen Enzymthätigkeit und kommt zu dem Schlusse, dafs die Enzyme keine Sub sondern Eigenschaften sind. Hiergegen spreche nicht die Löslichkeit in Wa Fällbarkeit durch A., Zerstörung durch die Wärme etc., denn für Wärme, Magnetismus, Elektrizität kenne man analoges Verhalten. — Vf. führt eine neuer Namen ein. Für die Salzs., welche zur Wirkung des Pepsins notwendig Agent zymogénique, für den Vorgang selbst Zymogénèse. Die Wärme ist ein zymolytique, die Kälte ein Agent zyminhibiteur. Prozesse, welche die Thätigk Enzyme vernichten, heifsen Zymolysen, welche sie verzögern, Zymofrénation. Zustand, in dem die unversehrten Enzyme ihre Thätigkeit nicht entfalten k wird als Zyminhibition bezeichnet. (Paris 1896. Jouve; Centr.-Bl. f. Physiol. 225—26. 11/7. Ref. A. NEUMANN.) SIEGFR

Nicolle. *Bereitung des Diphtherietoxins.* Für die Bereitung von Diphther benutzt Vf. frisches Rindfleisch, das fein zerhackt mit W. (auf 500 g Fleisch 1 l bei 10—12° über Nacht stehen gelassen wird. Man fügt 2°/₀ Pepton u. 0,5°/₀ salz zu, kocht, filtriert, macht stark genug alk. u. sterilisiert 10 Min. lang bei 1 Nach nochmaligem Filtrieren und Verteilen auf Gefäfse von 1—2 l Inhalt wird Ganze 1/4 Stde. bei 118° C. sterilisiert u. mit einer vorher aufgefrischten Kultur Diphtheriebacillen geimpft. Nach fünftägigem Stehenlassen bei 37° C. — ohne strom — tötet die steril filtrierte Fl., in einer Dosis von 0,1 ccm subkutan 500 g schweren Meerschweinchen beigebracht, das Tier in ca. 48 Stdn. Nach tägigem Wachstum erfolgt der Tod des Tieres noch früher. Nach den Angaben SPRONCK (**95**. II. 1165) aus mehrere Tage altem Fleisch hergestellte Bouillon dem Vf. nicht so befriedigende Resultate, wie die nach seinem Verf. bereitete P bouillon. (Ann. Inst. PASTEUR **10**. 333—34 K. bakter. Inst. Konstantinopel.) PRO

Zia Bey, *Untersuchung alter Choleradejekte.* Die Dejekte, die Vf. unter waren in versiegelten Fläschchen 3 bis mehr als 22 Monate lang aufbewahrt wo sie enthielten alle bei der ersten Unters. den KOCH'schen Choleravibrio. — Bei neuerdings wieder aufgenommenen Unters. war letzterer aber nicht wieder zu f dagegen waren Bact. coli, Streptokokken, der Bac. subtilis und noch andere phytische Bakterien vorhanden. Die Colibakterien waren um so virulenter, je die Dejekte waren. (Ann. Inst. PASTEUR **10**. 334—36. K. bakter. Inst. Konstantino

PROSKAU

P. Chavigny, *Über die Wirksamkeit der Sublimatverstäubungen.* Sublimat stäubungen werden in der antiseptischen Praxis vielfach verwendet; Vf. hat d festzustellen gesucht, wie es sich mit der Desinfektionskraft des feingepulv Quecksilberchlorids verhalte gegenüber den Sublimatlsgg. in Kochsalz und in S Die Verss. ergaben, dafs Bestäubungen mit Sublimat, welche sogar länger einwi als es in der Praxis möglich ist, noch nicht fähig waren, Keime von Mikroorgani zu vernichten und ihre Virulenz zu schwächen. Der Schutz, welchen die Bestäub gegen die Bakterien verleihen, ist ein zeitlich beschränkter und wird beseitigt, w die schützende antiseptische Schicht beseitigt und die Verb. des Protoplasmas den umgebenden Medien wieder hergestellt ist. (Ann. Inst. PASTEUR **10**. 351—

PROSKAUE

Hans Strehl, *Beiträge zur Desinfektionskraft des Formalins.* Vf. hat Desi tionsverss. mit Formalindämpfen einmal in einer 1/4 cbm fassenden Kiste ang in der auf 15—30 cm über dem Boden angebrachten Holzgittern Kleidersch

ausgebreitet waren. Als Versuchsobjekte dienten an Seidenfäden angetrocknete Milzbrandsporen und Staphylokokken; sie wurden teils in feinmaschigen Drahtkörbchen frei in der Kiste aufgehängt, teils in sterilisiertes Papier gehüllt und in die Taschen der zum Vers. gebrauchten Kleidungsstücke gethan. Das Formalin wurde mittels Sprayapparates in die Kiste gesprayt, oder es wurde mit Formalin getränktes Filtrierpapier unter und zwischen die Kleiderschichten gelegt oder der mit verpackten infizierten Fäden beschickte Rock in einfacher Lage beiderseits in ein mit Formalin besprengtes Tuch gehüllt. Die Objekte verblieben meist 24 Stdn. bis drei Tage in der Kiste. Das Resultat dieser Verss. war, dafs selbst 50 ccm reinen SCHERING'schen Formalins nicht genügten, in der verschlossenen Kiste die benutzten Bakterien abzutöten, was mit den Verss. von LEHMANN, STAHL, OEHMICHEN u. a. nicht übereinstimmt.

In zweiter Linie wurden Sterilisationsverss. von Tapeten durch Formalinspray angestellt; hierzu dienten glatte, rauhe und Velourtapeten. Auf sterilisierte Stücke derselben wurden virulente Bouillonkulturen von Staphylokokken u. Milzbrandbacillen gut eingerieben, nach der Eintrocknung wurden diese Stücke frei aufgehängt u. auf der Vorderfläche mit Formalinlsg. verschiedener Konzentration besprayt, so dafs die Tapete überall gleichmäfsig feucht war. Nach Anwendung von 5%iger Formalinlsg. zeigten Staphylokokkenkulturen noch Wachstum; eine 10%ige Lsg. genügte, um alle Bakterien zu vernichten.

Es scheinen demnach Formalindämpfe nicht oder wenigstens in sehr geringem Grade fähig zu sein, eingetrocknetes Bakterienmaterial abzutöten; dagegen scheint eine direkte Berührung der Formalinflüssigkeit mit den Bakterien nötig zu sein, um einen befriedigenden Desinfektionseffekt herbeizuführen. Eine in obige Kiste eingelegte, vorher mit Staphylokokken- und Milzbrandsporenfäden infizierte Nagelbürste liefs sich durch Formalindämpfe gleichfalls nicht desinfizieren. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **19**. [Abtlg. I.] 785—87. Hyg. Inst. Königsberg.) PROSKAUER.

Eugen Schepilewsky, *Formaldehyd als Desinfektionsmittel.* Die Verss. erstreckten sich auf die Feststellung 1. des Einflusses des Formaldehyds in Lsgg. und in Gasform auf verschiedene vegetative Bakterienarten (Bac. der Cholera, Typhus, Staphylococcus pyog. aureus) u. auf die Sporen der Milzbrandbacillen u. der in Schaffellen vorkommenden saprophytischen Bakterien, welche sehr widerstandsfähig sind; — 2. des Einflusses in Gasform auf die in der Praxis vorkommenden Bakterien in ihren natürlichen Verhältnissen; — 3. auf Gewebe, Rauchwaren, Metalle u. gefärbte Stoffe; — 4. auf die Ermittelung der vorteilhaftesten Art der Verwendung des Formalins zur Desinfektion in Gasform.

Die Verss. geschahen teils in grofsen Glasglocken, teils in einer hölzernen Kammer von 1 cbm Raum. Die Wirkung des käuflichen Formalins in Lsgg. auf die vegetativen Formen der Bakterien war kaum stärker, als die der Carbols. (in denselben Verhältnissen); sie war die gleiche, in welchem Medium auch die Bakterien sich befanden — in eiweifshaltigen und -freien. — Auf Milzbrandsporen wirkte Formalin kräftiger ein als die Carbols., aber 14-mal schwächer als Sublimat. Dagegen zeigte sich der gasförmige Formaldehyd kräftiger desinfizierend, als seine Lsgg., und zwar wurden die feuchten Objekte leichter steril gemacht, als die vorher ausgetrockneten. Die Sporen von Bakterien aus einem getragenen, dichten Schafpelz, wie man solchen in der Praxis (mit Schmutz und Fett bedeckt) gewöhnlich antrifft, waren durch gasförmiges Formaldehyd im Verlaufe von vier Stunden getötet, u. zwar nach Verdampfen von 1 ccm Formalin auf je 1 Volum.

Durch Verss. in der Kammer wurde festgestellt, dafs die gasförmige Desinfektion verschiedener Objekte möglich ist, wobei die vegetativen Formen der Bakterien beim Verdampfen von $^1/_2$ ccm Formalin auf 1 l Raum in 6—10 Stdn. trotz der stärksten

Einhüllungen zu Grunde gingen. Nur in geschlossenen Büchern gelang es nicht, in dieser Zeit Typhusbacillen und Staphyloc. aureus zu vernichten. Cholerabacillen gingen auch hierbei in sechs Stunden zu Grunde, die Sporen von Milzbrandbacillen und der Bakterien aus dem Schafpelz, die zwischen dem Futter u. den Falten eines Rockes sich befanden, wurden nach 16 Stdn. getötet, wenn dazu auf jedes Litervolum 1 ccm Formalin verdampft wurde. Die Dämpfe des Formalins schadeten dem Rauchwerk, dem Leder und Geweben gar nicht, griffen Metalle nicht an und veränderten die Farben nicht.

Vf. ist auf Grund seiner Erfahrungen von der völligen Tauglichkeit der Dämpfe des Formalins zur Desinfektion von Kleidern und anderen Sachen in einer Kammer überzeugt, wobei er annimmt, dafs zur Vernichtung einer schwach haftenden Infektion auf jedes Liter Raum $^1/_2$ ccm Formalin, und bei stark haftenden oder unbekannten Infektionsstoffen die doppelte Portion zu verdampfen genügt. Das Desinfektionsverf. bei erhöhter Temperatur vermindert die Länge der Einwirkungszeit und die Menge des Desinfektionsmittels. Vf. zweifelt aber an der Möglichkeit, zuverlässige Resultate bei der Desinfektion ganzer Wohnräume mit Formalindämpfen erzielen zu können. (Diss. Petersb. 1895; Centr.-Bl. für Bakter. und Parasitenk. **19**. [Abtlg. I.] 794—96. Autoreferat.) PROSKAUER.

Karl Kornauth, *Über das Verhalten pathogener Bakterien in lebenden Pflanzengeweben.* Vf. hat in Gemeinschaft mit KASPAREK früher nachgewiesen, dafs eine Verbreitung des Milzbrandes nicht in der Weise möglich sei, dafs die wachsenden Pflanzen mit ihren unterirdischen Teilen (Wurzeln, Rhizomen) Milzbrandkeime einem infizierten Boden entnehmen u. in andere Teile der Pflanze transportieren oder durchwachsen lassen. Veröffentlichungen anderer Autoren haben den Vf. veranlafst, das Verhalten anderer pathogener Bakterien bei Infektion von Pflanzen mit solchen zu studieren. Diese Verss. bestätigten die von PASTEUR, DUCLAUX und FERNBACH aufgestellte Behauptung, dafs die Pflanzengewebe im normalen Zustande ein sicheres Filter für Bakterien bilden, und dafs nur in ganz besonderen Fällen nur ganz bestimmte Bakterien in die unverletzten Gewebe eindringen können. Eine andere Frage war es, ob die Bakterien bei künstlicher Infektion (Verletzung verschiedener Gewebsschichten) einer Pflanze sich in derselben ausbreiten und wenigstens längere Zeit lebensfähig erhalten können. Die Verss. hatten das Gegenteil der von LOMNITZKY erhaltenen Resultate ergeben: Die in lebenden Pflanzen, auch unter den für Bakterien günstigsten Bedingungen, wie Wärme, Ausschlufs fremder Keime etc., eingebrachten Bakterien hatten nie eine Vermehrung erfahren, ebensowenig hatte sich an den Impfstellen eine Färbung durch die angewandten chromogenen Bakterien oder eine Verfärbung des angrenzenden Gewebes gezeigt. Mit Ausnahme des ganz evident amphogenen Bac. anthracis, dessen Sporen überhaupt eine nahezu unbegrenzte Keimfähigkeit behielten, waren die pathogenen Bakterien, — trotzdem solche ausgewählt wurden, die auf toten, pflanzlichen Substraten nicht gut wachsen, — nach verhältnismäfsig kurzer Zeit abgestorben. Die Schimmelpilze hatten sogar die Sporen des Milzbrandes vernichtet. Interessant war das Verhalten der Diphtheriebacillen und des Actinomyces. An den Schnittpräparaten liefs sich erkennen, dafs erstere die bekannten Involutionsformen aufwiesen, während letzterer in einen körnigen Detritus zerfallen war. Dies deutet darauf hin, dafs auch die pflanzliche Zelle gewisse Stoffe ausscheidet, welche dem Wachstum und der Entw. der Bakterien Widerstand entgegensetzen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **19**. [Abtlg. I.] 801—5. Bakt. Lab. d. k. k. landw. chem. Vers.-Stat. Wien.) PROSKAUER.

Martin Ficker, *Zur Methodik der bakteriologischen Luftuntersuchung.* Die bisherigen Verff. der bakteriologischen Luftuntersuchung (HESSE, **83**. 142. 251; FRANKLAND und HART **88**. 1036; STRAUSS und WURTZ, **88**. 1216; MIQUEL, **89**. I. 593)

sind alle mehr oder weniger weit davon entfernt, eine Mengen- und Artbestimmung der Luftkeime in gleich zuverlässiger Weise zuzulassen. Die meisten Mängel der Verff. werden durch das PETRI'sche Sandfilterverfahren verhindert, das die übrigen an Genauigkeit bedeutend überragt (87. 1318). Bei demselben ist aber das Erkennen der gewachsenen Kolonien auf den mit Sand beschickten Platten nicht nur sehr schwierig, sondern für einen gewissen Bruchteil rein unmöglich. Das Saugen der Luft durch Fll. kann auf allgemeine Verwendbarkeit keinen Anspruch machen, da das Aspirieren sehr langsam erfolgen muſs. Bei Anwendung von kräftigen Aspirationsströmen gelingt die Zurückhaltung aller Keime nur mit Hilfe von feinporigen Filtern. An Stelle des Sandes (PETRI'sches Verf.) benutzt Vf. nun Glaskörnchen (Glasperlen) von der Gröſse kleiner Erbsen, welche geglüht und in heiſsem Zustande in kaltes W. geschüttet werden, wodurch sie brüchig und nach dem Trocknen im Mörser zerstoſsen werden. Das Glaspulver wird gesiebt und der 0,5 und 0,25 mm Gröſse besitzende Anteil zur Unters. verwendet. Um aber diesen Glaskörnchen noch anhängende feinste Glasstäubchen, die später die Gelatine trüben, zu entfernen, werden sie mehrmals mit W. gewaschen u. getrocknet. $^3/_4$ Volumteile des Rückstandes von 0,5 mm Korngröſse werden mit $^1/_4$ Vol. der 0,25 mm Körner vermengt und in Röhrchen eingefüllt, die an einer Stelle ausgebaucht sind. In diese Ausbauchung ragt ein Stückchen weit eine Glasröhre von derselben Dimension wie die vor der Ausbauchung befindliche herein, so daſs, wenn man das Röhrchen mit dem Glaskörnchen beschickt, die kurze Röhre in die Körnchenschicht eintaucht. Die Röhre hat eine Länge von 9—10 cm, einen Durchmesser von 1,7 cm, an der ausgebauchten Stelle 2,3 cm; die kurze Glasröhre ragt etwa 5 mm in die Ausbuchtung hinein. Zum Stützen der Glaskörner in dem Röhrchen dient, wie bei dem PETRI'schen App., ein kleines Näpfchen aus Drahtnetz, das von *AB* aus so eingeführt wird, daſs es mit nach unten gekehrter Konvexität etwas oberhalb *CD* fest zu sitzen kommt. Nunmehr kehrt man das Röhrchen um u. beschickt es mit der Glaskörnchenmischung in der Weise, daſs diese sich recht innig aneinander lagert. Wenn diese Schicht etwa 2,5—2,75 cm hoch ist, wird von *GH* aus ein zweites Drahtnäpfchen eingeführt, das mit seiner konkaven Fläche nach *GH* sieht und etwa bei *EF* zu sitzen kommt. Schlieſslich kommt noch eine 2—2,5 cm hohe Körnerschicht *EJFK* in das Röhrchen, die als Kontrollfilter dient — diese Schicht muſs, wenn die obere *CEFD* gut wirkt, keimfrei bleiben —, und darauf das Drahtnäpfchen *JK*, das mit der Konkavität nach *GH* gerichtet ist. In einem gut gefertigten Filter darf sich kein Glaskörnchen beim Schütteln bewegen. Beide Enden des Röhrchens sind mit Wattebäuschchen verchlossen.

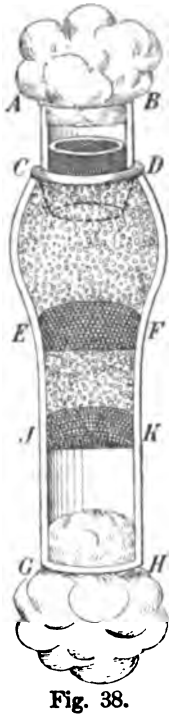


Fig. 38.

Das Ganze wird zwei Stunden lang bei 160° sterilisiert; gleichzeitig sterilisiert man die zwischen Aspirator u. Filter einzuschaltenden Verbindungsstücke im Dampf. Es sind dies ein in die untere Öffnung der Röhrchen passender Kautschukstopfen, der von einer Glasröhre durchbohrt wird, und ferner ein an letztere angefügter 30 bis 40 cm langer Luftpumpenschlauch. Als Aspirator dient ein Gummiballon mit gut schlieſsendem Ventil, dessen Luftansaugungsvermögen festgestellt werden muſs.

Sollten die Ventile nicht gut funktionieren, so mufs das im Kautschuk steckende Röhrchen zwischen zwei Einschnürungen mit einem Wattebausch werden. Am Orte des Versuchs wird das Filter auf einem Stativ befestigt, schlauch und Ballon verbunden, die Wattepfropfen abgenommen und in sterile Schälchen aufbewahrt. In der Regel wurden vom Vf. 50 l Luft entnommen. dem Einsäen der Körnchen in Gelatine wird die Aufsenwand der Röhrchen mit limat gereinigt, das Verbindungsstück bei *GH* entfernt, das untere Ende des chens in der Flamme ausgeglüht, mit sterilisiertem Häkchen das Stütznäpfchen fernt und zunächst der Inhalt des Kontrollfilters auf vier nicht zu flache Sch mit ebenem Boden verteilt. Danach wird das Drahtnetz *EF* entfernt und die chen des Auffangefilters auf acht Schalen verteilt. Die Schalen werden sofort Nährgelatine (10 ccm) beschickt u. in feuchter Kammer der Entwicklung über (Z. Hyg. **22**. 33—45. Hyg. Inst. Breslau.) PROSKAU

Agrikulturchemie.

Frank T. Shutt, *Gemahlene Mineralphosphate als Dünger.* Wenn mahlenen Apatit direkt zur Düngung verwenden wollte, würde keine Phosph von den Wurzeln gelöst werden, die Düngung würde also erfolglos sein. Man aber die Phosphorsäure des Apatits durch Schmelzen desselben mit Natrium oder noch besser mit Natriumdisulfat zum Teil in 2%iger Citronens. löslich Schmelzen des Apatits mit Holzasche oder mit Sand und Holzasche bewirkt Vermehrung der in 1%iger Citronensäure l. Phosphors. Wohl aber kann man Schmelzung mit Kaliumcarbonat bewirken, dafs 6,5% der Gesamtphosphorsäure W., und dafs aufserdem 43% der Gesamtphosphorsäure in 1%iger Citronen löslich werden. Die 1%ige Citronensäurelsg. hat nach DYER (**94**. I. 836) die lösende Kraft auf Phosphate wie der Saft der Wurzelfasern. (Report on Exp. Dep. of Agric., Canada; Chem. News **74**. 4—5. 3/7.) BODLÄNDER

Untersuchung *der zu Düngungszwecken verwendeten magnesiahaltigen Kalk* Um zu einem bestimmten Urteil über die dolomitischen Kalke in agrikulturchem. Beziehung zu kommen, mufs man sich klar machen: 1. Ob MgO irgend eine CaO ähnliche düngende Wirkung besitzt, u. 2. ob MgO in den Mengenverhältnissen wie sie in den gebrannten dolomitischen Kalken auftritt (35—40% MgO auf 55—60% CaO) unter den Verhältnissen der landwirtschaftlichen Praxis die Pflanzen schädigen vermag. — Zu Frage 1. ist zu bemerken: Der in den Boden geb Ätzkalk wirkt zum Teil als doppeltkohlensaurer Kalk, zum Teil als CaO; MgO gröfstenteils ihre Wirkung nur als gel. doppeltkohlensaure Magnesia CaO mufs dementsprechend stärker wirken. Durch eine Kalkdüngung mit Graukalk, der 55% CaO enthält, wird dem Boden hinreichend CaO zugeführt, durch MgO nicht zu ersetzen ist. Da aber bekanntlich ausgesprochen kalkhaltige Böden in der Regel auch an MgO nicht reich sind, so wird durch eine solche kalkdüngung dem Boden gleichzeitig ein zweiter, ebenfalls unentbehrlicher Pflanzennährstoff zugeführt. — CaO verbindet sich mit den Humusstoffen, entsäuert den Boden, begünstigt die Zers. dieser Stoffe und befördert die Salpeterbildung. bewirkt dasselbe. — CaO tritt in die im Boden vorhandenen, wasserhaltigen ein und verdrängt aus ihnen eine kleine Menge Kali, die dadurch der Pflanze zugänglich gemacht wird. MgO wird vermutlich in gel. Zustande nicht sch sondern eher stärker in dieser Beziehung wirken. — CaO vermittelt die Absorption der wasserlöslichen P_2O_5 im Boden u. beschützt dieselbe längere Zeit vor dem gang in die weniger l. Verbb. mit Fe_2O_3 und Al_2O_3. MgO bewirkt dasselbe. —

vermindert die Bindigkeit thonhaltiger Bodenarten in außerordentlichem Grade und führt die für die Fruchtbarkeit solcher Böden besonders wichtige Krümelung herbei. Nach SCHLÖSING sind Magnesiaverbb. fast gleich wirksam in dieser Richtung wie die entsprechenden Kalkverbb. — Betreffs der Beantwortung von Frage 2. findet man in der Litteratur nichts, was die Schädlichkeit des Graukalkes zuverlässig bewiese. Man weiß, daß unter Umständen MgO schädigend wirken kann (obwohl Klarheit über diesen Punkt auch noch nicht besteht); man weiß aber auch, daß durch gleichzeitige Ggw. genügender Kalkmengen nicht nur nichts Nachteiliges, sondern nur Vorteilhaftes durch eine solche Düngung erreicht ist. Der Verband beschloß daher: „Zu den wertbestimmenden Bestandteilen der Kalksteine ist auch MgO zu rechnen u. demzufolge bei der Unters. zu berücksichtigen.“ (Landw. Ver.-Stat. **47.** 207—17. Verhandl. d. VIII. Hauptversamml. d. Verb. landwirtsch. Vers.-Stat. im Deutschen Reiche. Kiel.)

HAEFCKE.

J. B. Lindsey, *Der Wert von Lederabfällen.* 1. Rohes, geröstetes oder gedämpftes Leder. Nach den Verss. WAGNER's verhält sich der Wert des N im Leder zu demjenigen des N im $NaNO_3$ wie 1 : 5. — 2. Aufgeschlossenes Leder. DEHERAIN u. andere haben dem N des in H_2SO_4 gelösten Leders denselben Düngewert zugeschrieben wie dem N aus anderen tierischen Quellen, jedoch die Richtigkeit dieser Behauptung nicht durch das Experiment geprüft. Die vergleichenden Verss. Vfs., welche sich auf einen Zeitraum von 2 Jahren erstreckten, wurden angestellt mit $NaNO_3$, Philadelphia tankage (geröstetem Leder) und aufgeschlossenem Leder. Als P_2O_5-Quelle diente Doppelsuperphosphat und als K_2O-Quelle Mg-K-Sulfat. Der Lederaufschluß geschah wie folgt: In 210 g 80° h. H_2SO_4 von 50° Bé. wurden 63 g fein gemahlener Lederabfälle allmählich eingetragen, umgerührt und $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Alsdann wurden zur Verd. der dunklen Paste 49 g W. zugegeben, die überschüssige S. durch $CaCO_3$ neutralisiert und die M. zum Trocknen 24 Stdn. hingestellt. Es ergab sich, daß aufgeschlossenes Leder eine ebenso wertvolle N-Quelle darstellt, wie es die sonstigen zum Düngen verwendeten tierischen Abfälle im Mittel sind. Die N-Aufnahme der Pflanzen während zwei Jahren aus aufgeschlossenem Leder beträgt 70, wenn diejenige aus $NaNO_3$ gleich 100 gesetzt wird.

Zum Vergleiche des Düngewertes des aufgeschlossenen Leders giebt Vf. die Düngewerte anderer N-Quellen nach P. WAGNER an:

$NaNO_3$	100
$(NH_4)_2SO_4$	90
Getrocknetes Blut, gemahlenes Korn u. grüne Pflanzen	70
Gemahlene Knochen, gemahlene Fische und Fleisch	60
Stallmist	45
Wollstaub	30
Gemahlenes Leder	20

(J. Amer. Chem. Soc. **18.** 565—75. Juli. [14/5.] Amherst Mass. Hatch Exp.-Stat.)

HEFELMANN.

Loges, *Einwirkung einiger Pflanzensäuren auf unlösliche Phosphate bei Gegenwart von Nitraten.* Vf. ließ nach H. v. LIEBIG's Vorschrift eine Lsg. von oxalsaurem Kali auf Thomasmehl und Rohphosphate einwirken (5 g oxalsaures Kali in 250 ccm W. auf 2 g des Phosphats 48 Stunden lang). Von der Gesamtphosphors. der Thomasmehle gingen 27—47% in Lsg., von der der Rohphosphate 40—98%. Ggw. geringer Mengen von Salpeter erhöhen die Löslichkeit der Thomasmehlphosphors. erheblich, die der Phosphors. in Rohphosphaten dagegen nicht. Bei ersteren steigerte ein Zusatz von 0,12% KNO_3 zu der angegebenen Lsg. die Löslichkeit von 28 auf 68% der Gesamtphosphorsäure. — In den Thomasschlacken ist der größere

Teil der Phosphatpartikelchen von einer stark basischen, kalkhaltigen Schicht ei schlossen. Die Oxals. bildet mit CaO eine unl. Verb., welche sich auf dieser Sc ablagert u. das Eindringen der S. verhindert. Aus dem zugegebenen Salpeter m Oxals. Salpeters. frei, welche lösend auf die erwähnte Schicht unter Bildung v salpetersaurem Kalk wirkt. Aus diesem wird die Salpeters. wieder durch Oxal gemacht, so dafs dieselbe Menge Salpeters. abwechselnd frei und gebunden ist. freien Zustande löst sie die basische Schicht u. verschafft der Oxals. Zutritt zu Phosphat. Bei den Rohphosphaten fehlt eine solche umhüllende Schicht. Lösungsvermögen von Citronens. und Weins. wurde durch Ggw. von Salpeter erhöht. — Weitere Verss. müssen ergeben, ob es sich nicht empfiehlt, zur Erhö der Wirkung des Thomasmehls gleichzeitig eine Salpeterdüngung anzuwenden, übrigens schon vielfach geschieht. (Verhandl. d. Gesellsch. Deutsch. Naturf. 84; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 366—67. Juni. [Ref. Höft].) Haefcke

Br. Tacke u. H. Immendorff, *Über die Wirksamkeit von Thomasmehlen schiedener Herkunft auf Hochmoorboden.* Nach Tacke ist auf Niederungsmoorb die Thomasphosphors. von höherer Citratlöslichkeit entsprechend wirksamer. prüften nun neuerdings diese Verhältnisse in Bezug auf Hochmoorboden. Die gründete Annahme, dafs auf sauren Böden mit Zunahme der sauren Beschaff die Unterschiede in der Wirkung verschiedener Schlacken immer geringer wer und dafs schliefslich solche Böden, welche im stande sind, die Phosphorite u. Rohphosphate aufzuschliefsen, diesen Unterschied ganz verschwinden lassen, e sich als richtig, solange es sich um nicht gekalkten, natürlichen Hochmoorb handelt. Dagegen durch eine Kalkung des natürlichen Hochmoorbodens in norm Stärke wird der Säuregehalt selbst der stark sauren Hochmoorbodenform, des M torfs, so stark abgestumpft, dafs bei der Einw. derartig behandelten Bodens auf schiedene Thomasmehle Unterschiede in der Löslichkeit der P_2O_5 derselben her treten. Die Unterschiede in der Citratlöslichkeit, nach der Wagner'schen Meth ermittelt, stimmen mit denen in der Bodenlöslichkeit auf gekalktem Hochmoorb nur annähernd überein; wohl aber steigt die eine Löslichkeit mit der anderen. stellten das Lösungsvermögen des Moorbodens für die Schlackenphosphors. in Weise fest, dafs sie die Schlacken in den der Felddüngung entsprechenden Me verhältnissen den Bodenproben beimengten, die Mischung mit der zehnfachen M W. behandelten und die in Lsg. gegangene P_2O_5 ermittelten. Vegetationsverss. weifsem Senf zeigten bei Heidehumus eine befriedigende Übereinstimmung zwisc Citratlöslichkeit und Ernteertrag. Beim Moostorf waren die Unterschiede im Er ertrag erheblich geringer, als jene in der Citratlöslichkeit. Vff. betonen, dafs es bei der intensiven Hochmoorkultur in der Regel mit gekalktem Boden zu t hat, und dafs man, da nach den vorliegenden Unterss. selbst auf den saure Bodenformen nach der Kalkung Bodenlöslichkeit u. Wirksamkeit mit der Citratlösl keit der Thomasschlacken steigt, bei der Verwendung der letzteren auch in die Falle auf die höhere Citratlöslichkeit der P_2O_5 Wert legen soll. (Mitt. Ver. Förd. Moorkultur **1896**. 113; Bied. Centr.-Bl. f. Agrik.-Ch. **25**. 368—69. Juni. Brem Moor-Vers.-Stat. [Referent Reitmair].) Haefcke

G. Paturel, *Über die landwirtschaftliche Verwertung des städtischen Straßen kehrichts.* Vf. benutzte zu seinen Unterss. den Strafsenkehricht der Stadt Quimpe in der Bretagne (Depart. Finisterre). Derselbe enthält eine ziemliche Menge v Muschelschalen, deren $CaCO_3$ den gärenden Massen eine für den richtigen Ver der Zers. günstige, schwach alk. Rk. verleiht. In einem besonders grofsen Hau stieg die Temperatur nach dem Aufschichten rasch auf 50—60°; ein widerlicher Ge ruch machte sich bemerkbar, ohne dafs indessen viel NH_3 zu entweichen schi Eine aus dem Innern entnommene Gasprobe enthielt 2,4% O, 28,5% CO_2 u. 69,1% N

Brennbare Gase waren nicht nachzuweisen. Ein Jahr lang hielt diese Gärung mit gleicher Intensität an; sodann wurde der Haufen mit einer 30—40 cm dicken Schicht von feinem Muschelkalksand, 70—100% $CaCO_3$ enthaltend, bedeckt und gut umgestochen. Darauf blieb der Haufen weitere 18 Monate liegen, ohne dafs eine wesentliche Temperaturerhöhung eintrat u. wurde dann (im Februar) auf die Wiesen gebracht (25 000 kg pro Hektar). Die lufttrockene M. zeigte folgende Zus.:

	Nach 1 Jahr mit Kalk Prozente	Nach 1 Jahr ohne Kalk Prozente	Nach 30 Monaten mit Kalk Prozente
Feine Substanz	69,7	67,5	70
Grobes Gerölle (Scherben, Steine etc.)	30,3	32,5	30
In der feinen Masse:			
Feuchtigkeit	2,64	3,94	—
Gesamtstickstoff	0,236	0,308	2,01
Phosphorsäure	0,082	0,094	1,03
Kalk	13,7	2,18	67,20
Kali	0,260	0,330	2,85

Es enthalten also 1000 kg ursprüngliche Substanz (mit 19,1% Feuchtigkeit und dem Groben): 1,12 kg N, 0,57 kg P_2O_5, 37,63 kg CaO, 1,60 kg K_2O und haben demnach einen Wert von etwa 4 Franks. Während des Lagerns traten also bemerkenswerte Verluste an N auf. Die Nitrifikation war eine lebhafte. Verfasser glaubt die Stickstoffverluste verschmerzen zu dürfen, da die Wiesendüngung in erster Linie den Zweck habe, eine möglichst lebhafte Nitrifikation des schwer assimilierbaren Bodenstickstoffes, der in den Wiesen oft sehr reichlich vorhanden, zu bewirken. Die mit dem präparierten Strafsenkehricht gedüngten Wiesen zeigten deutlich die günstige Wirkung der Düngung. (Annal. agronom. **22**. 171; Bied. Centr.-Bl. Agrik. Ch. **25**. 370—72. Juni. [Referent Neubauer.].) Haefcke.

James Hendrick, *Versuche mit Bordeauxmischung, einem Schutzmittel gegen Kartoffelkrankheit.* Unter dem Namen Bordeauxmischung (Bordeauxwasser, eau bordelaise) wird vielfach ein Präparat angewandt, welches durch Fällung einer Kupfervitriollsg. mit einem Überschufs von Kalk hergestellt wird. Das zuerst gegen den Mehltau (Peronospora) der Weinreben in Südfrankreich (**89**. II. 775) angewendete Mittel wird mit gutem Erfolg auch gegen andere Pflanzenkrankheiten, namentlich gegen die durch Phytophthora infestans verursachte Kartoffelkrankheit in Amerika und in Irland verwendet. Man darf nicht den grünen, aus basischem Kupfersulfat bestehenden Nd. benutzen, der auf Zusatz einer zu kleinen Menge Kalk ausfällt, sondern das blaue Hydroxyd. Der Vf. hat Verss. in Schottland an zwei gröfseren Kartoffelpflanzungen angestellt. Die Resultate waren hier nicht so günstig, wie anderwärts, weil auch die nicht mit der Mischung bespritzten Pflanzen wenig Krankheit zeigten. Das Gewicht der mit der Hand ausgelesenen kranken Kartoffeln berechnet auf gleiche Flächen, war kleiner auf den mit der Mischung bespritzten Feldern als auf den anderen, aber das Gewicht der gesunden Kartoffeln war nicht gröfser. Auch zeigte sich nicht die an anderen Orten beobachtete Erscheinung, dafs das Kraut der bespritzten Felder länger grün blieb. Es wurde technisches Kupfersulfat zur Herstellung der Mischung verwandt und es wurde nicht beachtet, ob dasselbe Eisenvitriol enthielt. (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 332—35. 30/5. Scottish. Section. Glasgow. [3/3.].) Bodländer.

Fr. Werenskiold, *Laub als Futter.* Vf. analysierte ein Material, welches in den Jahren 1882 und 1883, 1885 und 1895 in der Gegend von Aas (etwas südlich von Christiania) eingesammelt wurde. In den beiden ersteren Jahren wurden feinere

Ästchen mitgenommen in dem Verhältnis, wie das betreffende Material in Norwegen als Futter für Pferde und Kühe verwendet wird. In den beiden letzteren Jahren wurden nur Blätter analysiert. Das Material entstammt Ulmus montana, Fraxinus excelsior, Populus tremula, Betula, Alnus incana und Sorbus aucuparia. Bestimmt wurden in allen Fällen W., Reinasche, Sand, Rohfett, Rohfaser, Rohproteïn u. stickstofffreie Extraktstoffe; in dem Ende Juli u. Ende August 1895 gesammelten Material wurde außerdem verdauliches Eiweiß, Gerbsäuren, Gallussäure u. Pentosen bestimmt. (Tidsskrift for dat norske Landbrug **1896**. 22—34; Bied. Centr.-Bl. f. Agrik.-Ch. **25**. 381—83. Juni. [Referent John Sebelien.].) Haefcke.

G. Spampani und **L. Daddi**, *Beitrag zur Kenntnis des Ursprungs der Fette in der Butter.* Vff. verabreichen frisch- u. altmelkenden Ziegen Sesamöl. Das Sesamöl ist auch in geringen Mengen durch die Rk. von Baudouin nachweisbar. Es gelingt, mit der Milch der mit Sesamöl gefütterten Ziegen die Baudouin'sche Rk. zu erhalten. Hieraus ergiebt sich, daſs das Milchfett wenigstens zum Teil aus dem Fette der Nahrung stammt, u. daſs die Fette der Nahrungsmittel unverändert, oder doch ohne ihre Eigenschaften zu verändern, in die Milch übergehen. (Staz. sperim. agric. ital. **29**. 373—83. 16/6.) Fromm.

Analytische Chemie.

J. A. und **E. W. Voelcker**, *Über die Zusammensetzung zweier Absätze aus Wasserleitungsröhren.* Durch Einw. von weichem W. auf galvanisch verzinkte Eisenröhren hatte sich in einem mit dem Heiſswasserapparat in Verb. stehenden Rohr ein dieses fast versperrender weiſser Absatz nachstehender Zus. gebildet:

	Fe_2O_3	Al_2O_3	Bas.$ZnCO_3$	ZnO	SiO_2
Prozente	0,56	0,59	64,32	21,96	4,07.

Das betreffende W. hatte auf einer Strecke von $^1/_2$ engl. Meile galvanisch verzinkte Eisenröhren durchlaufen. — Durch Einw. eines stark gipshaltigen und an organ. Stoffen reichen W. hatten sich im Standrohr u. auf der Pumpstange dunkle Absätze gebildet, welche bemerkenswerte Mengen von freiem S enthielten.

	FeO	Fe_2O_3	FeS	CaO	CO_2
Absatz im Standrohre, Prozente	11,31	38,09	2,72	7,11	11,45
Überzug der Pumpstange, Prozente	4,78		2,64	48,63	37,08

	SO_3	S	SiO_2	Al_2O_3
Absatz im Standrohre, Prozente	1,42	**5,20**	8,55	2,31
Überzug der Pumpstange, Prozente	0,46	**1,65**	0,90	0,93.

Die Bildung von freiem S ist auf die reduzierende Einw. der organischen Stoffe auf $CaSO_4$ zurückzuführen, wodurch H_2S frei wurde, der auf das hydratische Eisenoxyd einwirkte, FeS bildete, woraus durch nachfolgende Oxydation freier *S* ebenso gebildet wurde wie beim Aussetzen des Eisenoxyds aus den Gasreinigern an die Luft. (Analyst **21**. 169—70. Juli. [6/5.* London.].) Hefelmann.

O. Bleier, *Über gasanalytische Apparate.* III. Abhandlung. Um den Orsat-Apparat zu einem Universalapparat für Gasanalyse zu gestalten, genügt die Anbringung einer unbedeutenden Modifikation an dem vom Vf. früher (**96**. I. 621) beschriebenen App., welche gestattet, denselben mit Gaspipetten in Verb. zu bringen. Zu diesem Zwecke diente die unmittelbar vor dem Dreiweghahn *h* (Fig. 39) vertikal nach oben abzweigende Kapillare, auf welche ein Schlauchstückchen aufgesteckt ist,

das für gewöhnlich mit einem Glasstäbchen verschlossen ist. Letzteres wird nach vollendeter Analyse durch einen Quetschhahn ersetzt, und die Kapillare einer Gaspipette wird in das Schlauchstückchen hineingesteckt. Der in Fig. 39 abgebildete App. zeigt noch eine andere Abänderung gegen den früheren. Zur Absorption der CO werden zwei Gaspipetten III u. IV verwendet, von denen die erste mit Ammoniak, die zweite mit salzs. CuCl gefüllt ist. Letzteres dient zur Absorption der letzten Spuren CO und der NH_3-Dämpfe. Die Fl. muſs in beiden Gaspipetten bis nahe an den Dreiweghahn *h* stehen. Dieser Apparat ermöglicht eine genaue und vollständige Analyse sämtlicher Gasgemische. Man benötigt hierzu nur die in dem App. selbst nicht enthaltenen Gaspipetten, während man sonst neben ORSAT-App. noch eine Gasbürette mit sämtlichen dazugehörigen Gaspipetten besitzen muſs.

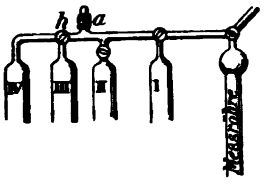


Fig. 39.

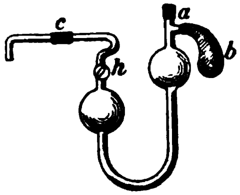


Fig. 40.

Um die teueren und zerbrechlichen doppelten HEMPEL'schen Gaspipetten durch einfache zu ersetzen, sind dieselben wie folgt modifiziert. Das zum Füllen dienende und gewöhnlich geschlossen bleibende Glasrohr *a* (Fig. 40) hat einen seitlichen Ansatz, auf welchen ein Kautschukballon *b* aufgesetzt ist; die durch den Glashahn *h* absperrbare Kapillare ist durch Schlauchstück *c* mit einer rechtwinklichen Kapillare verbunden. Bei der Handhabung der Pipette füllt man durch einen Druck auf den Ballon die Kapillare mit der Fl. und steckt das Ende der Kapillare in das auf die Kapillare *a* (Fig. 30) aufgesetzte Schlauchstückchen. Das Anfüllen der Kapillare der Pipette durch Hineinblasen und das Anstecken einer mit W. gefüllten Verbindungskapillare fällt also fort. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1761—62. 13/7. [22/7.].) v. SODEN.

Johnson und **Jenkins**, *Über Methoden zur Bestimmung der Wirksamkeit des organischen Stickstoffs in Düngemitteln.* Die angewandten Methoden bestanden in Vegetationsverss. nach WAGNER und Löslichkeitsbestimmung des organischen N in salzsaurer Pepsinlsg. und durch Fermentation. Geprüft wurden: Getrocknetes Blut, Fischguano, Horn- und Hufmehl, Baumwollsaatmehl, Leinmehl, Ricinuskuchenmehl, Leder (roh, geröstet, gedämpft und mit Schwefels. halb aufgeschlossen) und endlich zerkleinerte, getrocknete Rückstände von der Herstellung von Fett durch Auskochen oder Dämpfen von Fleischteilen und Knochen, welche in Amerika unter dem Namen „Tankage" gehandelt werden. Für die mit Mais ausgeführten Vegetationsversuche wurde ein künstlicher Boden aus gesiebter Anthracitasche (mit 0,06 °/₀ N) mit einem Zusatz von 3 °/₀ Torfmull (mit 0,64 °/₀ N) benutzt. Die Düngung bestand in 1,18 g P_2O_5 und 2,04 g K_2O pro Gefäſs; N wurde in Gaben von 0,8; 1,6; 2,4 und 3,2 g pro Topf in Form der verschiedenen zu prüfenden Materialien gegeben. Zur Neutralisation der Humuss. des Torfes wurde etwas $CaCO_3$ zugesetzt. Mit Ausnahme von 8 wurde der Inhalt der Gefäſse mit Bodenbakterien geimpft. Der Feuchtigkeitsgehalt des Bodens betrug immer 40 °/₀ seiner wasserfassenden Kraft mit Ausnahme von 8 Gefäſsen, welche getrocknetes Blut als Stickstoffdünger erhalten hatten. Die mit den stärkeren Stickstoffgaben 2,4 und 3,2 g sind aus verschiedenen Gründen nicht einwandsfrei; es reichte unter anderem die gegebene Wassermenge nicht aus; desgleichen die Gabe an K_2O. Interessant sind dagegen die Resultate der mit 0,8

und 1,6 g N angestellten Vers. Vff. setzen den Mehrertrag an N in der irdischen Pflanzensubstanz gegenüber ungedüngt bei Düngung mit derselben Salpeterstickstoff = 100 und erhalten dann folgende Mehrerträge an N bei An dung der verschiedenen Düngemittel:

	0,8 g Stickstoff	1,6 g Stick
Blutmehl	86,4	69,1
Ricinuspreſsrückstände A.	81,2	57,5
„ B.	91,0	78,0
Baumwollsaatmehl	85,3	67,3
Fischguano	76,3	60,5
Hornmehl	79,0	63,9
Leinmehl	85,3	72,7

Im Fischguano und im Fleischmehl wird durch das Kochen und Dämpfen Leim in Lsg. gebracht, so daſs er die ganze M. durchdringen und beim Erst ihrer Porosität berauben kann. Infolgedessen sind diese Substanzen der Zers. sch zugänglich. Die nicht Leim enthaltenden Haare, Horn, Hufe etc. werden d Kochen, bezw. Dämpfen leichter l., da die Zähigkeit der Faser gelockert wird. — Versuchen über die Assimilierbarkeit von Ledermehl wurden folgende Präparate wendet: 1. Ein als „leather and garbage" in den Handel gebrachtes, fein gepul Gemisch von Leder- und Schlachtabfällen mit 7,3% N. 2. Rohledermehl (Gerb abfälle) mit 6,6% N. 3. Dasselbe, durch vierstündiges Erhitzen auf 240° C. ger mit 10,2% N. 4. Gedämpftes Ledermehl (Rohledermehl 2 Stdn. unter Druck dämpft) mit 7,11% N. 5. Aufgeschlossenes Ledermehl. Zur Herstellung dess wurden 8 Tle. Rohledermehl in 9 Tle. h. Schwefels. unter Umrühren langsam getragen, das Gemisch kurze Zeit erhitzt, die S. mit $CaCO_3$ neutralisiert und d im Wasserbade getrocknet, bis sie sich pulverisieren lieſs. Gehalt an N = 2, Tanninrk. negativ. — Die Prüfung der verschiedenen Düngemittel mit salzs. Pep lsg. wurde in bekannter Weise ausgeführt. Für die Fermentationsverss. wurden in W. suspendierten Substanzen nach Zusatz von etwas Tabaksasche sterilisiert, einem Extrakt von faulendem Fleisch geimpft, 4 Wochen bei Bruttemperatur halten und dann der ungel. gebliebene N bestimmt.

Die folgende Tabelle enthält die Hauptresultate nach den drei verschied Verff. Die Vff. haben in derselben die Wirksamkeit des getrockneten Blutes

	Löslichkeit des Stickstoffs		
	beim Vegetationsversuch	in Pepsinlösung	durch Fermentati
Blutmehl	77,1	77,1	77,1
Ricinuspreſsrückstände B.	85,2	76,5	70,8
Leinmehl	79,6	75,6	64,4
Baumwollsaatmehl	75,5	73,8	62,1
Ricinuspreſsrückstände A.	73,9	71,0	71,8
Hornmehl	72,1	28,9	40,4
Fischguano	69,8	66,9	70,9
Leder- und Schlachtabfälle	30,8	33,8	49,8
Rohledermehl	0,0	7,1	24,8
Gedämpftes Ledermehl	6,2	16,8	23,7
Geröstetes Ledermehl	6,3	7,0	10,3
Aufgeschlossenes Ledermehl	79,3	5,3	35,4

Vegetationsversuch, welche 77,1% des Nitratstickstoffs betrug, grundleglich gemacht. Die Löslichkeit desselben N in der Pepsinlsg. betrug 93,3% und durch Faulenlassen 91,4% vom Gesamtstickstoff. Statt der beiden letzteren Zahlen wurde auch 77,1 gesetzt u. in entsprechender Weise (durch Multiplikation mit 0,826, bezw. 0,844) auch die bei den anderen Düngemitteln erhaltenen Zahlen für Pepsinlösung und Fermentation geändert. Vff. stellen die Fortsetzung der interessanten Versuche in Aussicht. (Besonders wünschenswert erscheint ein weiteres Studium des Fermentationsverfahrens, um neben dem Vegetationsversuch zu einer wirklich brauchbaren Methode zur Bestimmung der düngenden Wirksamkeit des organ. N zu kommen. Der Referent.) (18. Ann. Rep. of the Connecticut Agr. Stat. f. **1894**. 73—112; BIED. Centr.-Bl. Agirk.-Ch. **25**. 363—66. Juni. [Ref. NEUBAUER].) HAEFCKE.

H. Neubauer, *Über die Bestimmung des Magnesiumoxyds als Magnesiumpyrophosphat.* In früherer Unters. hatte der Vf. alle bei Bestimmung der P_2O_5 als Magnesiumpyrophosphat das Resultat beeinflussenden Umstände analytisch klar gestellt und prüft nun auf Grund der damals gemachten Beobachtungen (**92**. II. 629; **93**. II. 494) die analogen Verhältnisse bei Bestimmung von MgO. Aus der sehr ausführlichen Arbeit ergeben sich folgende Regeln für die Bestimmung als Pyrophosphat: Die Zugabe von Na-Phosphat zur ammoniakal. Mg-Lsg. mufs möglichst rasch erfolgen, da bei langsamem Zusatz der Nd. reicher an MgO ist. Die theoretisch einzig richtige Fällung ist die, dafs man zur sauren Lsg. Na-Phosphat im Überschufs zusetzt und mit Ammoniak ausfällt. Es ist unnötig, die in Lsg. befindlichen Ammonsalze vor der Fällung wegzuglühen, nur mufs etwa vorhandenes Ammonoxalat dadurch entfernt werden, dafs man den abfiltrierten und oberflächlich ausgewaschenen Nd. in HCl löst, etwas Na-Phosphat zusetzt und wieder mit Ammoniak ausfällt ($^1/_3$ Vol. der Lsg. an 10%ig. Ammoniak). Bei Unterlassung dieser Operation wird das Resultat zu hoch. Zum Lösen des Nd. können 1—2 g HCl ohne Schaden verwendet werden, da die Anwesenheit einer gewissen Menge Ammonsalz (NH_4Cl) für die Genauigkeit des Resultats unerläfslich ist. Ammonoxalat verhindert die Fällung nicht, verzögert sie jedoch, so dafs, besonders bei geringen Mengen Mg, die Ndd. 24 Stdn. zur völligen Abscheidung stehen müssen, wobei mehrmals gut umzurühren ist. Der Überschufs an Na-Phosphat mufs reichlich sein. Der Nd. ist über dem Gebläse oder einem entsprechenden Brenner mindestens $^1/_2$ Stunde zu glühen und darf bei weiterem $^1/_2$-stündigen Glühen nicht an Gewicht verlieren; anderenfalls enthält er noch ein Plus an Phosphorsäure. Bei geringen Mengen Mg sind die bei Nichtbeachtung obiger Regeln entstehenden Fehler nicht sehr wesentlich, bei gröfseren Mengen jedoch bedeutend, z. B. bei Fällung aus ammoniakalischer Lsg. bei 0,4427 g $Mg_2P_2O_7$ Abweichung —0,0048 g, bei 0,2204 g $Mg_2P_2O_7$ Abweichung —0,0010 g; bei Ggw. von Ammonoxalat, wenn die doppelte Fällung unterlassen, für 0,4441 g $Mg_2P_2O_7$ Abweichung +0,0105 g, für 0,2204 g $Mg_2P_2O_7$ Abweichung +0,0022 g. (Z. Angew. Ch. **1896**. 435—40. 15/7. Agrikulturchem. Versuchsstation Breslau.) SCHMITZ-D.

E. Jordis, *Zinkanalyse durch Elektrolyse.* NEUMANN tadelt an den für elektrolytische Zn-Bestimmung vorgeschlagenen Verff., dafs das Verkupfern der Platinschalen zu zeitraubend, für Fällung von 0,12—0,2 g Zn zwei Stunden erforderlich, die Ränder des Zn-Nd. oxydiert oder gel. werden, u. Trennung des Zn von anderen Metallen meist chemisch auszuführen sei (**95**. II. 905). Vf. hat sein Verf. so verbessert, dafs die ersten drei Mängel beseitigt sind. Bei Anwendung einer k. gesättigten, mit 5% konz. HNO_3 versetzten $CuSO_4$-Lsg., 50—60° C. und ND_{100}. = 1 bis 1,5 Amp. sind die Schalen in zwei Minuten verkupfert; ebenso bei Anwendung der oxalsauren Kupfer-Ammon-Oxalat-Lsg. von CLASSEN. Zur Vermeidung der Oxydation des Zn wird die Schale 2—3 mm über das Niveau der Zn-Lsg. hinaus verkupfert. Überschreitet beim Rühren des Elektrolyts mit der Turbine die Fl. auch den Rand

bis zu 1 mm, so wird auf dem Pt doch kein Zn niedergeschlagen. Bei der vom Vf. gegebenen Vorschrift tritt Lsg. des Zn-Nd. nicht ein. 0,5 g Zn werden binnen $^5/_4$ Stunden nach folgender Vorschrift abgeschieden: Die nicht unter 0,3—0,5 g Zn haltende neutrale Zn-Lsg., 120—150 ccm, wird mit 2 g schwefelsaurem, 5—7 g milchsaurem Ammon, sowie einigen Tropfen Milchs. versetzt, mit ND_{100}. = 1,0—1,5 Amp. unter Benutzung der Rührvorrichtung elektrolysiert. Nach 40—60 Minuten wird der Elektrolyt zur Ausscheidung der letzten Mengen Zn in eine zweite Platinschale übergespült und hier eine verkupferte Scheibenelektrode als Anode benutzt (zur Verminderung der Wägefehler). Nach 20—25 Minuten ist die Fällung beendet. Der Elektrolyt bleibt bis zum Schlufs sauer, bedarf also keiner Beaufsichtigung. Die Beleganalysen geben auf 100% Zn im Minimum 0,23, im Maximum 0,77% Differenz. Das Durchrühren ist unumgänglich, da sonst schon bei ND_{100}. = 0,8 Amp. das Zn schwammig wird.

Noch schneller wird die Fällung bei Anwendung von Siedehitze beendet. Die Säuerung wird hier während des Prozesses zu stark, und es mufs, wenn nach 20 bis 25 Minuten heftige Gasentwickelung eintritt, mit NH_3 zu schwach saurer Rk. abgestumpft werden. Die Rührvorrichtung kann hier wegfallen, da durch das Sieden genügende Durchmischung des Elektrolyten erfolgt. 0,5 g Zn und mehr werden so in etwa $^3/_4$ Stunden abgeschieden. Eine Beleganalyse giebt statt 100% Zn 99,614%. Anwendung der Scheibenelektrode als Kathode würde die Genauigkeit noch erhöhen. (Ztsch. Elektrotech. u. Elektrochemie **2**. 655—57. Elektrochem. Lab. techn. Hochschule. München.) SCHMITZ-DUMONT.

E. Wagner, *Berichtigung und Ergänzungen, Zinkanalyse betreffend.* Bei Wiederholung seiner früheren Verss. (S. 58) unter Anwendung eines von CLASSEN übersandten neutralen Ammoniumoxalates fand Vf. die CLASSEN'sche elektrolytische Zn-Bestimmung frei von den loc. cit. behaupteten Mängeln. (Ztsch. Elektrotech. u. Elektrochemie **3**. 19 u. 20.) SCHMITZ-DUMONT.

H. H. Nicholson und **S. Avery,** *Zur elektrolytischen Bestimmung von Eisen, Nickel und Zink.* 1. Fe. SMITH und MUIR fanden, dafs Fe leicht gefällt wird aus NH_4-Tartratlsgg., welche freies NH_3 enthalten, dafs aber der Fe-Nd. stets C-haltig ist, was Vff. bestätigen konnten. Auch aus neutralen NH_4-Tarttratlsgg. wird stets C-haltiges Fe niedergeschlagen. Nur aus Formiat- und Oxalatlsgg. fiel der Fe-Nd. C-frei aus, während bei Ggw. von anderen organischen Säuren, Zucker, Glycerin etc. stets C in den Nd. einging. — 2. Bestimmung des Eisens in NH_4-Oxalat und boraxhaltigen Lösungen. Borax begünstigt die elektrolytische Ausfällung des Fe aus Oxalatlsg. Zur Ausführung löst man eine 0,1 g Fe entsprechende $FeSO_4$-Menge in 25 ccm W., fügt 5 g NH_4-Oxalat hinzu, löst diese unter schwachem Erwärmen auf, setzt 5 ccm konz. Boraxlsg. hinzu, verd. auf 150 ccm und läfst einen Strom von 0,02 Amp. 16 Stunden lang einwirken. Gegen Ende der Operation bedeckt sich die Anode mit einem leichten braunen Überzug, dessen Zus. noch untersucht werden soll. Auch über dem Fe-Belag der Schale tritt ein geringer brauner Nd. auf, der wie folgt entfernt wird: man bringt die +Elektrode für einen Moment mit der Schalenwand in Berührung, nachdem man W. bis über den braunen Rand hinaus zugesetzt hat, worauf sich der braune Nd. leicht ablöst und in Lösung geht. Der Fe-Nd. ist völlig adherent und oxydiert sich beim Waschen mit A. u. Ä. nicht. Resultate sehr befriedigend. — 2. Ni. Hierbei ging nie C in den Nd. ein. — 3. Zn. Fast alle vorgeschlagenen Verff. führten zu befriedigenden Ergebnissen; störend ist nur die Tendenz des Zn, sich in schwammiger Form abzusetzen und sich partiell zu oxydieren. Gute Resultate erhielten Vff., wenn sie zu einer 0,06 g Zn entsprechenden $ZnSO_4$-Lsg. in 150 ccm W. 4—5 ccm Ameisens. setzten und 1—1,5 g Na_2CO_3 zugaben u. 3 Stunden lang mit einem Strom von 0,125—1,0 Amp. elektrolysierten.

Der Zn-Nd. war adherent, gleichmäfsig auf der Schalenoberfläche verteilt und von hellgrauer Farbe, in einigen Fällen fast metallisch glänzend. Bei Ggw. von Metallen der H_2S-Gruppe ist das Verf. nicht anwendbar. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 654—59. Juli. [15/5.] Nebraska. Chem. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

A. Gawalowski und **Alexander-Katz**, *Prüfung der fetten und pyrogenen Öle mittels Solubilitätstitration und zugehörigem Apparat.* Die Löslichkeit der fetten u. pyrogenen Öle in A. und Ä., bezw. Gemischen beider ist verschieden und kann, wie längst bekannt, als charakteristisches Kennzeichen für diese dienen. Der Punkt, wo die äth. Lsg. des Öles auf Zusatz von A. milchig trübe wird, und welcher bei Anwendung von Alkannin I. nach GAWALOWSKI scharf eingestellt werden kann, bietet eine Handhabe zur „Solubilitätstitration" des betreffenden Öles. Zur Titration verwendet man 4 g der äth. Öllsg., die mit dem erwähnten Indikator gefärbt ist. Der A. fliefst tropfenweise aus einer Bürette zu der Lsg., die man auf schwarzbedrucktes oder schwarzliniertes Papier stellt; im Momente, in dem die Emulsion eintritt („Desolubilitäsmoment"), wird die äther. Lsg. rosenrot, trübe, und die Typen, bezw. Linien der Unterlage verschwinden. Findet man z. B. für 2,5 g eines Öles mit 1—2 Tropfen einer äth. Lsg. von Alkannin I. tingiert und mit A. auf das Vol. von 10 ccm aufgefüllt, hiervon 4 ccm = 1 g mit A. titriert, den Eintritt des Desolubilitätsmomentes nach einem Verbrauch von A. (95%igen bei 15° C.) von 10,2 ccm, so ist das Solubilitstiter 10,2. Dieses Titer ist bei manchen Ölen sehr hoch, bei anderen wieder niedrig. Mineralöle, Theeöle (von Camellia oleifera) u. a. haben einen sehr niedrigen, Ricinusöl, Olivenkernöl u. Harzöl einen sehr hohen Solubilitätsgrad, so dafs hier eine Modifikation des Verf. notwendig ist, auf das Vff. noch in einer ausführlichen Abhandlung zurückkommen wollen.

Fig. 41.

Zur Bestimmung des Solubilitätsgrades empfehlen die Vff. den in Fig. 41 abgebildeten Apparat. Die Ätherlsg. wird durch *a* mittels einer 4 ccm-Pipette eingeführt u. die SCHRÖTTER'sche Röhre *c* mit einer Sperrflüssigkeit (Paraffinöl, Ricinusöl u. Ä. 1 : 1 : 1) gefüllt, alsdann die Bürette *d* mit 95%igem A. bis zum 0-Punkt beschickt. Die Bürette ist mit einem Hohlstöpsel versehen, der durch eine seitliche Bohrung mit einem Bohrloch im Bürettenhalse korrespondiert und je nach der Stöpseldrehung Sperre oder Zutritt von Luft ermöglicht. Nimmt man absoluten A. und titriert ein für allemal bei 15° C., so ist Temperaturangabe und Angabe der Grädigkeit von Alkohol nicht nötig. Der App. gestattet auch die Solubilitätstitration der Öle unter Verwendung von Essigs.. Benzin, Bzl. etc. (Vorläufige Mitteilung.) (Centr.-Bl. f. Nahr.- u. Genufsm. sowie Hygiene **2**. 213—14. Brünn. Görlitz.) PROSKAUER.

W. P. H. van den Driefsen Mareeuw, *Abscheidung und Nachweis des Alkaloids aus der Kopsia flavida.* Aus der zu der Familie der Apocyneen gehörenden Kopsia flavida wurde zuerst von GRESHOFF (Ber. d. botanischen Gartens zu Buitenzorg **1890**. 60) ein Alkaloid isoliert. Der Vf. gewann es aus der Rinde dieser Pflanze durch Extrahieren mit A., Aufnehmen des Rückstandes der alkoh. Lsg. mit verd. Salzs. u. Ausschütteln der mit NH_3 übersättigten Fl. mit Chlf. Zur Reinigung l. er das Rohprod. in verd. Salzs., versetzte wieder mit NH_3, schüttelte noch einmal mit Chlf.,

dann in derselben Weise noch mit Ä. u. mit PAe. aus. Die alkoh. Lsg. des weifsen Rückstandes hinterliefs bei freiwilliger Verdunstung das Alkaloid in Form kleiner, prismatischer Säulen. Chlorid, Sulfat und Acetat krystallisieren gleichfalls. Mit den Alkaloidgruppenreagenzien entstanden Ndd. Mit MAYER's Reagens, Jodjodkalium, $KJ.BiJ_3$, und mit Phosphormolybdänsäure läfst es sich noch ungefähr in einer Verdünnung von 1 : 20 000 nachweisen. Starke H_2SO_4 färbt sich damit gelb beim Erwärmen violett; konz. HCl + $K_2Cr_2O_7$ nach 5 Minuten purpurviolett; Ceroxyd und H_2SO_4 violett. Rote, rauchende Salpeters. mit einer Spur des Alkaloids auf dem Wasserbad eingedampft, giebt eine grüne Färbung, durch Natron in braunrot übergehend; bei gewöhnlicher Temperatur purpurviolett; Salpeterschwefels. erzeugt ebenfalls Purpurviolett. Durch Bromwasser entsteht in der schwachsauren Lsg. ein Additionsprod. (F. 286—287°). Die physiologische Wirkung des Alkaloids ist schwach. 3 mg einem Frosch eingespritzt, erzeugten eine nach 5 Min. beginnende, nach 15 Min. ihre gröfste Stärke erreichende Lähmung. Nach 4 Tagen trat der Tod ein. Eine Elementaranalyse konnte Vf. wegen Mangel an Material nicht ausführen. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 8. 199—204. Juli. Utrecht.) MUHLERT.

G. **Baumert**, *Über die quantitative Bestimmung der Rohfaser in Nahrungs- und Genufsmitteln.* Vf. empfiehlt nachstehendes Verf., das die Mängel u. Komplikationen früherer Methoden vermeidet, gut übereinstimmende Resultate liefert und mit einfachen Mitteln ausführbar ist: 2 g zerkleinerte lufttrockene Substanz werden in einem 150—200 ccm fassenden Becherglas mit 90%ig. A. durchfeuchtet, mit 0,2—0,3 g trockenem Asbest (der Asbest wird zuvor mit S. und Alkali ganz analog der Rohfaser behandelt) und 100 ccm verd. H_2SO_4 (12,5 g konz. H_2SO_4 in 1 l) mittels eines Glasquirls durchgearbeitet. Den Glasquirl stellt man her durch Anschmelzen von drei etwa 2 cm langen Glasstäbchen etwa 0,5 cm über dem Ende eines Glasstabes. Man verschliefst das Becherglas mit einem Uhrglase, durch dessen zentrale Durchbohrung der Stab des Quirls geführt wird, u. hängt das Becherglas in ein kochendes Wasserbad so ein, dafs es nur vom Dampf umspült wird. Nach Ablauf einer Stunde, während welcher der Inhalt des Glases öfters durchgerührt wird, saugt man die Fl. auf einem mit thunlichst wenig Asbest hergerichteten Asbestfilter ab, bringt den Filterinhalt samt Asbest in das Glas zurück, indem man mit trockenem Asbest alle der Trichterwand anhaftenden Partikelchen abreibt, und erhitzt nun mit 100 ccm NaOH-Lsg. (12,5 g geschmolzenes NaOH in 1 l) wie oben 1 Stunde. Nun wird alles Ungelöste auf einem Asbestfilter gesammelt, mit h. W., dann mit A., zuletzt mit Ä. ausgewaschen, der gesamte Filterinhalt in eine Platinschale oder in einen geräumigen Porzellantiegel gebracht, lose zerzupft, bei 100° getrocknet gewogen, bis zum Verschwinden aller Kohlenteilchen geglüht und wieder gewogen. Fettreiche Substanzen, z. B. Kakao, werden zu 2 g erst im Becherglase mit etwa 30 ccm 96%ig. A. im Wasserbade erhitzt. Nach dem Aufkochen u. Absetzen giefst man die überstehende Fl. durch ein vorher mit A. entwässertes Asbestfilter, wiederholt die Operation nach Bedarf noch ein- bis zweimal, bringt den gesamten Filterinhalt in das Becherglas zurück und verfährt nun wie oben.

Verluste durch Überschäumen sind bei dieser Methode ausgeschlossen; sie bedarf keiner Überwachung. Die mitgeteilten Beleganalysen von Mehlen, Kleien, Brot, Kakao-, Kaffeesorten, Kartoffeln etc. zeigen Resultate, welche nur in wenigen Fällen um $>$0,1% differieren. Die Genauigkeit ist dieselbe bei hohem und geringem Rohfasergehalt der untersuchten Substanz. Vergleichsanalysen, nach HOLDEFLEISS ausgeführt, zeigten höhere Werte, als die nach Vfs. Verf. erhaltenen. Es läfst sich auf dem hier beschriebenen Wege kontinuierlich arbeiten, wenn die Bechergläser in Intervallen von 10 Minuten in das Wasserbad eingesetzt werden. (Z. Angew. Ch. **1896**. 408—11. 1/7. [2/6.*] Physiol. Labor. landwirtschaftl. Institut. Univ. Halle.) SCHMITZ-DUMONT.

M. Passon, *Verfahren zur Bestimmung von Senföl im Futterkuchen.* Das Verf. gründet sich darauf, daſs im Senföl N nach KJELDAHL bestimmt werden kann. Es werden 25 g des Futterkuchens mit 300 ccm W. und 0,5 g Weins. in einen mit Ableitungsrohr und Sicherheitsrohr versehenen Kolben gebracht; das Ableitungsrohr führt auf den Boden eines 50—75 ccm Eg. haltenden ERLENMEYER'schen Kolbens; aus diesem führt ein Ableitungsrohr in eine 20 ccm H_2SO_4 haltende Vorlage. Dem Eg. wird etwas Zn zugesetzt, um das Senföl teilweise zu Amin zu reduzieren. Vf. destillierte eine Probe langsam zwei Stunden, eine andere ebenso, nachdem sie 24 Stunden im App. gestanden, und erhielt durch Bestimmung des N in dem vereinigten Inhalt der beiden Vorlagen nach KJELDAHL 0,205 und 0,219% Allylsenföl. Nach SCHLICHT wurde 0,197% gefunden. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge = 0,0099 g Allylsenföl. (Z. Angew. Ch. **1896**. 422—23. 15/7. Versuchsstation Posen.) SCHMITZ-DUMONT.

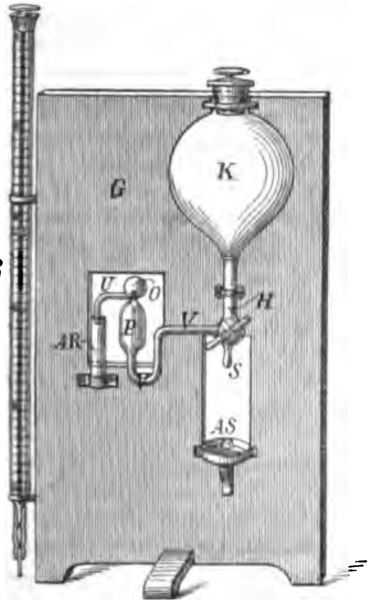


Fig. 42.

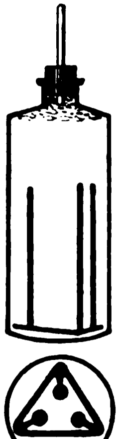


Fig. 43.

Saggau, *Abmeſsvorrichtungen zur Gerber'schen Acidobutyrometrie.* Die in Fig. 42 dargestellte Vorrichtung ermöglicht schnelles und entsprechend genaues Abmessen von Amylalkohol und konz. H_2SO_4 für eine groſse Anzahl Proben. Dem Abmessen des Amylalkohols dient die mit eingeschliffenem Glasstopfen oben verschlieſsbare, in ganze Kubikzentimeter geteilte Bürette *B*. — *K* ist das ebenfalls durch eingeschliffenen Glasstopfen verschlieſsbare etwa 0,5 l fassende Vorratsgefäſs für die S. Durch Drehung des rechtwinklich durchbohrten Hahnes *H* läſst man zunächst S. nach *P* treten, dreht dann *H*, daſs die S. abläuft und die Ausfluſsöffnung *S* füllt. Durch Rückdrehen von *H* füllt man nun *P*, bis S. aus *O* austritt. Das Überlaufende tritt nach *AR*. Wird *H* wieder um 90° gedreht, so flieſsen genau 10 ccm aus *S* aus. Bei Kalibrierung ist die Säureadhäsion in Rechnung gezogen, so daſs ein Nachtropfen nicht abgewartet zu werden braucht. Geliefert wird der App. von C. RICHTER, Berlin NW., Turmstr. 4. (Chem.-Ztg. **1896**. 561 und 562.) SCHMITZ-DUMONT.

R. L. Jenks, *Das Hautpulverfilter.* Fig. 43. In die von PROCTER (**92**. II. 63) vorgeschlagene Filtrierflasche zur Bestimmung des Gerbstoffes durch Filtration durch

Hautpulver bringt man den in Fig. 43 gezeichneten Glasdreifuſs. Die Gl… reichen bis in $^2/_3$ der Höhe der Flasche u. sind oben nach der Mitte zu … gebogen, so daſs der Grundriſs die darunter gezeichnete Form besitzt. Es wi… durch die Lsg. nach der Mitte der Flasche geleitet und verhindert, daſs die … ohne vom Hautpulver absorbiert zu werden, sich an den Glaswänden in di… zieht; gleichzeitig wird an Hautpulver gespart. (J. Soc. Chem. Ind. 15. 4… 30/6. Yorkshire Section. Leeds [1/6.*].) BODLÄN…

H. J. Hamburger, *Die Gefrierpunktsbestimmung der Milch als Mittel, … Verdünnung mit Wasser zu entdecken und quantitativ zu bestimmen.* Der G… punkt reiner Kuhmilch schwankt scheinbar nur innerhalb sehr geringer G… nämlich nach den Erfahrungen Vfs. zwischen 0,556 und 0,574° unter 0°, im … ist sie 0,561. Bei Beginn des Melkens zeigt die Milch durchgängig einen um … Tausendstel Grade höheren Gefrierpunkt, als gegen Ende. Abgerahmte Milch … etwa $^2/_{100}$° höher, als der Rahm und ca. $^5/_{1000}$° höher, als volle Milch. Wi… stehende Tabelle zeigt, läſst sich ein Zusatz von Wasser bei bei der Gefrierp… bestimmung mit groſser Schärfe erkennen und quantitativ bestimmen.

	Beobachtete Erniedrigung des F.	Zugefügte Menge W., berechnet aus den Gefrierpunktserniedrigungen im Vergleich zu der der vollen Milch	Zugefügte M… W., berechnet … die mittlere G… punktserniedri… von voller Mil… 0,501
	Grade	Prozente	Prozente
Volle Milch	0,558	—	—
„ „ + 5% W. .	0,532	4,7	5
„ „ + 10 „ „ . .	0,500	10,5	10,9
„ „ + 15 „ „ . .	0,476	14,7	15,1
„ „ + 20 „ „ . .	0,445	20,5	20,7
„ „ + 25 „ „ . .	0,413	25,9	26,4

(Nederl. Tijdschr. Pharm. 8. 209—15. Juli.) MUHL…

J. M. A. Hegland, *Abscheidung und quantitative Bestimmung von Hydr… in Extractum Hydrastis liquidum.* Der Extrakt wird mit NH_3 alk. gemacht … ausgeschüttelt, die Ätherlsg. mit etwas W. gewaschen, dann mit Oxals. versetzt … der Ä. abdestilliert. Der Rückstand wird mit w. W. ausgezogen, filtriert, das … mit NH_3 übersättigt und wieder mit Ä. extrahiert. Die filtrierte Ätherlsg. wird … Trockne verdampft. Der Rückstand ist reines Hydrastin in Form einer amor… schwach gelben Masse, die sich in A. und angesäuertem W. klar auflöst. (N… Tijdschr. Pharm. 8. 197—98. Juli.) MUHL…

L. de Koningh, *Bestimmung von festen Stoffen in Bouillon.* Um rasch … völlig trockenen Rückstand zu bekommen, mengt Vf. die vorher erwärmte Bo… mit einer gewogenen Menge Gerbs. von bekanntem Wassergehalt. Auf dem B… der Schale bildet sich eine ölige Schicht, und das darüber stehende W. verd… schnell. Es wird bei 98—100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der R… stand läſst sich auch leicht mit Hinterlassung einer weiſsen Asche verbren… (Nederl. Tijdschr. Pharm. 8. 208. Juli.) MUHLE…

R. Zaloziecki, *Zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden in der Pe… leumindustrie.* Zur einheitlichen Beurteilung eines Rohöles auf seine Verarbeit… kapazität empfiehlt Vf., die Sonderung der bei Probedestillation erhaltenen Pr…

nach ihrem D. vorzunehmen. In der Praxis wird der Destillationsanteil D_{15}. 0,750 bis 0,870 als Petroleumdestillat bezeichnet u. zur Leuchtölgewinnung bestimmt. Im allgemeinen wird für diese Fraktion K. 150—300° angenommen. Je nach dem verarbeiteten Öl decken sich indessen diese beiden Grenzbestimmungen nicht, und zwar entspricht die Begrenzung durch K. nicht den Betriebsergebnissen, während dies bei D. der Fall. Die Abgrenzung der Produkte durch D. nach oben hin wird bei der Probedestillation scharf getroffen, wenn man Tropfen des Destillates in Gemische aus A. und W. von bekanntem D. fallen läfst. Bei jeder in gewöhnlicher Weise geführten Rohöldestillation treten zum Schlufs drei Momente charakteristisch auf: 1. Das regelmäfsige Anwachsen von D. der Destillate bis zu einem ersten Maximum; ungefähr 0,870, ausnahmsweise 0,875. Die bis zu diesem Punkte erhaltene Menge entspricht der im Grofsbetriebe als Petroleum gezogenen. — 2. Das Zurückgehen von D. infolge Zers. der für das „Cracken" geeigneten Ölbestandteile. Der Umfang dieser Periode läfst eine Beurteilung des Rohöles für den Crackprozefs zu. Die Redestillation der hier erhaltenen Zersetzungsprodd. giebt die durch „Cracken" aus dem Rohöl erhältliche Mehrausbeute an Petroleum. — 3. Das abermalige Anwachsen von D. zu einem zweiten Maximum infolge Abtreibens der am wenigsten flüchtigen Bestandteile, welche gröfstenteils unzersetzt destillieren. — Die untere Grenze der Petroleumfraktion mufs durch K. bestimmt werden, da eine geeignete Fl. von D. 0,750 fehlt. Es ist richtiger, dieselbe nicht auf K. 150°, sondern 125 oder 130° zu legen, weil aus dem im Grofsbetriebe bis 150° gezogenen Benzin durch Redestillation noch Petroleum abgeschieden wird. Dieser Ausfall wird bei Probedestillation durch Erniedrigung der Fraktionsgrenze auf 125° ziemlich ausgeglichen. Als Destillationsapp. acceptiert Vf. den von Wischin (**95**. II. 1097) unter Verkleinerung der Dimensionen auf ein Destillationsquantum von 1 kg. Das vertikale Abzugsrohr ist doppelt solang als bei Wischin genommen, und der den App. umgebende Mantel auf $^2/_3$ der Apparathöhe vermindert. Angefertigt wird er von Lenoir und Forster, Wien. Die Dest. wird, besonders an den Scheidegrenzen, so geleitet, dafs die Destillate in raschen Tropfen erfolgen.

Die Probefl. für D. bereitet man durch Mischen von 78 Vol. absol. A. mit 25 W. oder 83 Vol. 97°/$_0$igem A. mit 20 W. u. Korrigieren der Mischung durch Bestimmen von D^{15}. im Pyknometer. Diese Mischung von D^{15}. 0,865, am besten entsprechend dem Punkte des Rückganges von D., wird in kleinen Mengen in Reagensgläsern mit Fufs gegeben und vor dem Gebrauch auf 15° gebracht. Sobald in die Probefl. einfallende Tropfen des Destilates nicht mehr untersinken, sondern zur Oberfläche steigen, ist das Ende der Petroleumfraktion erreicht. Sinken im weiteren Verlaufe der Destillation die Tropfen wieder unter, so ist die Periode des „Cracking" beendet. Es mufs darauf geachtet werden, dafs mit dem Öl keine Wassertropfen, herrührend aus der gegen Ende der Destillation eintretenden Zers., in die Probefl. gelangen; man bringt deshalb einen gläsernen Ansatz am Kühler an, um die durch S milchig getrübten Wassertropfen sehen zu können. Zur sicheren Entscheidung über die Grenzpunkte beobachtet man besser das Verhalten von zwei Tropfen Destillat und kann den durch Verlust dieser Tropfen entstandenen kleinen Fehler gemäfs dem Gewicht der Öltropfen korrigieren. Vf. giebt eine Anzahl Beleganalysen. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **8**. 142—47. 5/7. Versuchsstation f. Petroleumindustrie. Lemberg.)

Schmitz-Dumont.

Patente.

W. Hampson, Chester, *Verbesserungen, betreffend die fortschreitende Abkü[...] von Gasen.* Das Verf. ist eine Nachahmung des von LINDE beschriebenen (... 529), bei welchem Gase dadurch gekühlt u. verflüssigt werden, daſs sie kompr[...] werden, daſs sie sich dann ausdehnen u. dadurch abkühlen u. daſs die abgekü[...] Gase zwischen den Röhren, in denen sich die komprimierten Gase befinden, e[...] steigen. Dadurch werden die komprimierten Gase so weit abgekühlt, daſs bei [...] Ausdehnung ein progressives Sinken der Temperatur eintritt, das bis zum Verf[...]gungspunkt der Gase bei gewöhnlichem Druck anhält. (EP. 10 165. 23/5. 95.; [J.] Soc. Chem. Ind. **15**. 340—41. 30/5.) Bo[...]

R. Main, Stevenston, u. **W. Donald**, Saltcoats, Ayrshire, *Behandlung von [Chlo]riden zur Darstellung von Chlor und Alkalien oder alkalischen Erden und Wi[eder]gewinnung der Nebenprodukte.* Man erhitzt ein Gemisch von Natriumchlorid[,] Manganoxyd und wenig verd. Salpeters., wobei Chlor entwickelt wird. Den [aus] Nitraten und freier Salpeters. bestehenden Rückstand dampft man zur Trockne, [er]hitzt u. verwandelt die nitrosen Dämpfe durch Luft in geeigneter Weise in Salp[eters.] Der Rückstand wird mit W. erhitzt und Luft eingelassen, wobei Ätznatron ent[steht] und das Mangan in Superoxyd verwandelt wird. Ähnlich können KCl, $BaCl_2$, C[...] $MgCl_2$ u. andere Chloride behandelt werden. Die Magnesia wird durch Chlora[mmo]nium ausgezogen. (EP. 10 713. 30/5. 95.; J. Soc. Chem. Ind. **15**. 357. 30/6.) Bo[...]

Henry Clement S. Dyer, Elswick Works, Newcastle-ou-Tyne, *Entfernung [von] Schwefel aus Eisen und Stahl.* Das manganhaltige, geschmolzene Metall wird [auf] eine bestimmte Temperatur abgekühlt u. längere Zeit bei dieser Temperatur erh[alten,] bei welcher sich der Schwefel ausschlieſslich mit dem Mangan verbindet und so [aus] dem Eisen entfernt wird. Im Hochofenprozeſs bewirkt man diese Abkühlung [nach] dem Abstechen des Roheisens, im Bessemerprozeſs vor dem Einfüllen in den [Kon]verter, im MARTIN-SIEMENS-Verf. durch Abstellen des Gases und durch Zusatz [von] k. Metall. Es werden Mittel beschrieben, das Metall so lange auf geeigneter T[em]peratur zu erhalten, daſs die Verb. des Schwefels mit dem Mangan sich bilden k[ann.] (EP. 9081. 7/5. 95.; J. Soc. Chem. Ind. **15**. 359. 30/5.) Bo[...]

Brooke, Simpson u. Spiller Ltd. u. W. S. Simpson, Hackney Wick, Lo[ndon,] *Verbesserungen in der Darstellung von Primulin.* Bei der Darst. von Primulin [er]halten durch Sulfonierung des Prod. der Rk. von Schwefel mit p-Toluidin) w[urden] bisher die Sulfons. in wss. Lsg. gesättigt und die Lsg. eingedampft. Jetzt wird [...] Primulinsulfons. gewaschen, getrocknet und mit Natriumcarbonat im trockenen [Zu]stande gemischt, so daſs bei der Auflösung des Gemisches in W. das l. Alkal[isalz] entsteht. (EP. 12 442. 27/6. 95.; J. Soc. Chem. Ind. **15**. 351. 30/5.) Bo[...]

D. Hancock, J. B. Craig u. A. H. Hancock, Stratfort, London, *Glühlicht [durch] carburierte Luft.* Erwärmte Luft wird in besonderen App. durch Mineralöle gep[reſst] und dadurch wird ein Gasgemisch erzeugt, welches, ohne der Zufuhr von atmo[sphä]rischer Luft zu bedürfen, brennt, weil es eine genügende Menge Sauerstoff ent[hält.] Das Gas soll in „hängenden Brennern" verbrannt werden, deren Form beschri[eben] wird. Die Flamme wird gegen eine Masse gerichtet, die dadurch weiſsglühend w[ird.] Über die Zus. des Glühkörpers und die Art, wie eine Explosion des Gasgemis[ches] durch Zurückschlagen der Flamme verhütet wird, wird nichts angegeben. (EP. 3[...] und 3425. 16/2. 95.; J. Soc. Chem. Ind. **15**. 441. 30/6.) Bod[...]

E. J. Mills, Glasgow, *Verbesserungen in der Darstellung von löslichem L[eim.]* Man erhält eine nicht gelatinierende Leimlsg. durch zweistündiges Erhitzen von L[eim] mit 5 Tln. W. und $^1/_{20}$ Tl. gebranntem Kalk auf 100° oder durch Lösen von L[eim] in 10 Tln. W. unter Erwärmung und Einsäen von Kolonien von Bacillus lique[fa]c[iens] oder anderen Gelatine verflüssigenden Bakterien. (EP. 8847. 4/5. 95.; J. Soc. Ch[em.] Ind. **15**. 462. 30/6.) Bod[...]

Schluſs der Redaktion: den 4. Aug. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 9. 26. August.

Apparate.

Th. Lohnstein, *Über einige neue Gewichtsaräometer.* Vf. hat das **95**. I. 73 beschriebene Insrument in der Weise verbessert, dafs auf den Senkkörper die Schalenaufhängung nach Einführung desselben in die Fl. aufgeschoben wird. Durch diese freie Verb. der beiden Teile wird ein Abtropfen der Fl. vom Senkkörper auf die Schale vermieden. Ein einfacheres Aräometer nach gleichem Prinzip für D. 1,0000 bis 1,1000 mit einem Schwimmkörper von 20 ccm Volum und direkt auf diesem angebrachter Schale für die Gewichte hat Vf. zunächst als „Präzisionsurometer" konstruiert. Auch für andere Fll. innerhalb seines D.-Intervalles benutzbar, liefert es in 2—3 Minuten D. auf die vierte Dezimale scharf. Schliefslich ist durch konische Gestaltung des Senkkörpers eine dritte Form des Aräometers erhalten worden, das bei nur 20 ccm Volum des Senkkörpers ohne Beeinträchtigung der Stabilität eine Belastung der auf ihm befestigten Schale mit Gewichten entsprechend D. 0,7000 bis 2 und mehr erlaubt. Die gesetzlich geschützten App. werden von L. Reimann, mechan. Werkstätte, Berlin SO., geliefert. (Chem.-Ztg. **1896**. 559—61.) Schmitz-D.

C. Reinhardt, *Ein neuer Luftdruckheber.* Das Ventil *b* (s. Fig. 44) wird beim Eintauchen des Schenkels in die Fl. gehoben und gestattet den Eintritt derselben in den kürzeren Schenkel bis zur ausgleichenden Höhe. Wird mittels des Gummiballons ein Druck ausgeübt, so senkt sich das Ventil *b* fest in die Eintrittsöffnung, diese verschliefsend, während die Fl. durch *a* nach oben in den Ausflufsschenkel gedrückt wird. Der Heber kann in allen Gröfsen von Metall oder Glas angefertigt werden u. ist ganz besonders geeignet zum Abfüllen von Laugen, Säuren etc. Die Fabrik chemischer App. Max Kaehler & Martini, Berlin W., stellt den unter Nr. 39 224 gesetzlich geschützten Heber her. (Chem.-Ztg. **20**. 600. 29/7.) Meyer.

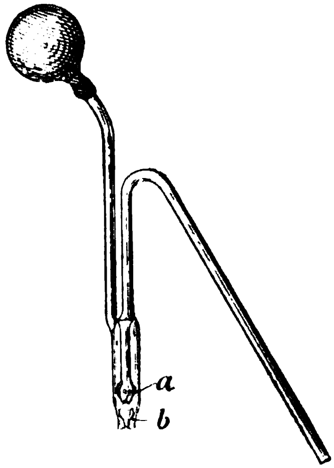


Fig. 44.

Reinh. Walther, *Ein neuer Kühler.* Diese neue Konstruktion soll mit bequemer Handlichkeit eine gröfstmögliche Wirksamkeit verbinden. Fig. 45 veranschaulicht den App. in Metallausführung. *A* und BB_1 sind zwei dünne Metallröhren von etwas verschiedenem Durchmesser, die an den Enden *B* und B_1 verlötet sind. *C C* sind die Rohransätze für den Ein- u. Ausflufs des Kühlwassers. Röhrchen *D* dient zur Abführung von Reaktionsgasen oder der sich beim Anheizen des Kochgefäfses

expandierenden Luft, wenn bei Verwendung eines Tropftrichters, welcher a
aufsitzt, dieses Rohr verschlossen' sein sollte. Der Hohlraum zwischen d
Röhren A u. BB_1 ist der Länge nach von B bis B_1, sowohl vorn wie hint
zwei eingelegte Metallstreifen, die sich bis auf einige Millimeter dem Boden B_1
getrennt, so dafs das bei C einfliefsende Kühlwasser gezwungen ist, auf d
Hälfte des Kühlers nach abwärts, auf der folgenden Seite nach aufwärts z
— Figg. 46 u. 47 veranschaulichen die Art der Verwendung des Kühlers. Be
ist der Kühler in den Hals des Kochgefäfses eingeführt. Die Benutzung ein
zur Befestigen des Kühlers ist meist nicht nötig; der Kühler sitzt dann

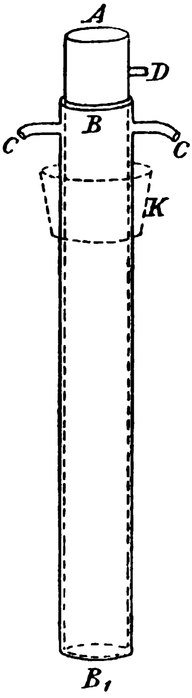


Fig. 45.

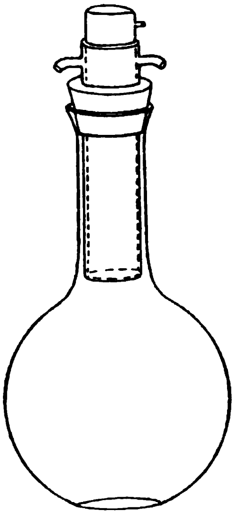


Fig. 46.

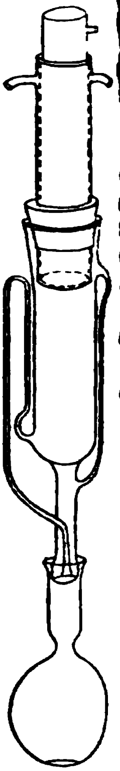


Fig. 47.

Röhren C direkt auf dem Rande des Kolbenhalses auf. Der App. hat eine G
länge von 19 cm; die Länge der Kühlfläche ist 16 cm; der äufsere Durchmesser
die Weite des Rohres A 1,2 cm; das Gewicht des Apparates beträgt nur 90 g
Kolben mit sehr engem Hals mufs ein verbindendes Glasrohrstück (Vorstoß
gefügt werden.

Die Benutzbarkeit des Kühlers für Soxhlets zeigt Fig. 45. Die Wirk
auch hier eine absolute selbst für Ä. oder Petroläther. Ein Stativ zum Hal
Kolbens ist unnötig; man kann demnach den Kolben zu jeder Zeit leich
schwenken. Wird der App. als Abflufskühler benutzt, so mufs das Röhrchen
korkt werden. — Bei einer Destillation von Anilin u. Wasserdampf waren in
16 Min. 900 ccm W. und 100 ccm verwendetes Anilin übergetrieben (!). Dabei

serdampfstrom so forciert, daſs das Kondenswasser 40° zeigte. — Ausführung ll oder Glas durch Dr. BENDER und Dr. HOBEIN-München. (Chem.-Ztg. 10/6.) MEYER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krüger, *Über die Einrichtung elektrochemischer Laboratorien.* (Forts. von Es werden die bekannten KLOBUKOW'schen Universalapp., HOFER's App. ktrolyse organischer Verbb. (**94**. I. 727), BORCHER's (**95**. II. 68) Vorrichtung ktrolyse im Schmelzfluſs und OETTEL's Maximumausschalter (**95**. II. 1108) iben. (Elektrochem. Ztschr. **3**. 103—10.) SCHMITZ-DUMONT.

anz Richarz und **Carl Lonnes**, *Über Konvektionsströme.* Angesäuertes W. en elektrischen Strom auch bei elektromotorischen Kräften, die kleiner sind Daniell, aber keine sichtbare Wasserzersetzung hervorrufen. Die Leitung adurch zu Stande kommen, daſs gelöster Sauerstoff mit dem Wasserstoff des s an der Kathode Wasserstoffsuperoxyd bildet, wofür eine geringere elektroche Kraft nötig wäre, als zur Entwickelung von gasförmigem Wasserstoff. In at ergab sich, daſs bei Konvektionsströmen von 1 Daniell an der Kathode sich rstoffsuperoxyd bildete, der nicht nur durch die Titansäurereaktion nachweisbar ondern auch durch Permanganatlsg. gemessen werden konnte. Die Intensität onvektionsstroms wurde durch ein Silbervoltameter gemessen. Wurden Palladiektroden angewandt, so war die Intensität des Konvektionsstromes gröſser als nwendung von Gold- oder Platinelektroden, das Verhältnis des gebildeten rstoffsuperoxyds zu dem nach der Intensität des Konvektionsstromes erwarteten r. Dies liegt darin, daſs Konvektionsströme auch dadurch zu Stande kommen, Wasserstoff von den Elektroden okkludiert wird, und diese Okklusion ist bei liumelektroden am gröſsten. Unter günstigen Umständen, bei denen der Einder Okklusion durch Anwendung von Platinelektroden diminiert wurde, die mit erstoff elektrolytisch gesättigt waren, gelingt es, die Menge des an der Kathode ldenen Wasserstoffsuperoxyds bis auf 8/9 der aus der Intensität des Konvektionsmes berechneten zu steigern. Bei Spannungen unterhalb 1 Daniell war die Bil- von Wasserstoffsuperoxyd an der Kathode nicht sicher nachweisbar. Es scheint, die Spannung von 1 Daniell die untere Grenze der Wasserstoffsuperoxydbildung und damit hängt es zusammen, daſs bei Überschreitung dieser Grenze die Stromnsität stark anwächst. Bei höheren elektromotorischen Kräften als 1,2 Daniell mt die Ausbeute an Wasserstoffsuperoxyd im Verhältnis zur theoretischen Ausb ab, wahrscheinlich infolge der Reduktion von Wasserstoffsuperoxyd durch trolytischen Wasserstoff. In Lsgg. von Natronlauge bildet sich durch den Konionsstrom Natriumsuperoxyd, in Lsgg. von Ätzbaryt bildet sich aber kein Bariumroxyd. (Z. Physik. Chem. **20**. 147—58. 14/7. Greifswald u. Brun.) BODLÄNDER.

Victor Rothmund, *Über den Einfluſs des Druckes auf die Reaktionsgeschwinkeit.* RÖNTGEN hat gefunden, daſs die Inversion des Rohrzuckers durch SS. unter Einfluſs des Druckes verlangsamt wird. Dieser Umstand ist von CHROUSTCHOFF Argument gegen die Hypothese von ARRHENIUS benutzt worden, weil durch den ck die Dissociation der Salzsäure vermehrt wird, die Inversionsgeschwindigkeit erhöht werden müſste. Der Vf. fand, daſs in der That die Inversionsgeschwinkeit des Rohrzuckers durch Druck vermindert wird. Die Konstante bei 15° nimmt einem Druck von 250 Atmosphären um 2,2%, bei einem Druck von 500 Atmoären um 5—6% ab. Dagegen wird die Verseifung des Methylacetats und Äthyltats in Ggw. von HCl durch den Druck beschleunigt, und zwar angenähert dem

31*

Druck proportional. Noch besser läfst sich der Einflufs des Druckes p auf d hältnis h der Inversionskonstanten bei erhöhtem und gewöhnlichem Druck die Gleichung

$$\log h = b p$$

ausdrücken, worin b den Werth 0,000 151 besitzt. Bei 500 Atmosphären Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit 19,6 % höher, als bei einer Atm Es erschien möglich, dafs der Einflufs der undissociierten Moleküle Salzs. Inversion durch den Druck verändert werde. Dies ist aber nicht der Fall, satz von Chlorkalium oder Änderung der Konzentration der S. die Änderu Inversion oder Verseifung in Ggw. von Salzs. durch den Druck nicht bee Es ist möglich, dafs die Anzahl der „aktiven" Moleküle Rohrzucker oder welche nach einer Hypothese von Arrhenius zunächst der Inversion oder Vers unterliegen, durch den Druck beeinflufst wird. (Z. Physik. Chem. **20.** 168–7 Stockholm. Lab. von Arrhenius.) Bodlän

O. F. Tower, *Über Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen verd Lösungen.* Der Vf. hat in seiner Unters. über die Superoxydelektroden (**95.** II. gefunden, dafs die Zwischenschaltung von Chlorkalium zwischen Säurelsgg. ver dener Konzentration die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der Lsgg. n vernichtet. Es wurde diese Eigenschaft theoretisch und experimentell weiter u sucht. Die Spannungsdifferenzen zwischen den Säurelsgg. und den zwischengesch Salzlsgg. wurden nach einer von Planck entwickelten Formel aus den Konz tionen der sich berührenden Lsgg., den Wanderungsgeschwindigkeiten der po und negativen Ionen und den Dissociationen der SS. und Salze berechnet. Es w die Potentialdifferenzen von Ketten MnO_2 | $^1/_{10}$ HNO_3 | KCl | $^1/_{80}$ HNO_3 | MnO_2 rechnet und bestimmt für Zwischenschaltungen von KCl-Lsgg. verschiedener Ko tration. Die berechneten und beobachteten Werte zeigten Übereinstimmung ergaben, dafs nur Normallsgg. von KCl die Eigenschaft haben, den Einflufs Konzentrationsströme an der Berührungsstelle der Lsgg. nahezu zu eliminieren.

Bei der Verdünnung wird diese Eigenschaft verloren. Ebenso verhalten Lsgg. von Bromkalium und Jodkalium. In noch etwas gröfserem Grade kommt nämliche Eigenschaft dem Chlornatrium und dem Natriumnitrat zu; auch hie nur bei Zwischenschaltung von Normallsgg. die gefundene elektromotorische nahezu diejenige, die sich für die Mangansuperoxydelektroden berechnet, wenn Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der verschieden konzentrierten Säur vernachlässigt wird.

Ähnliche Versuche wurden mit Zinkelektroden in Lsgg. von Zinknitrat versc dener Konzentration angestellt. Hier hatte die Zwischenschaltung von Nor Chlorkaliumlsgg. den Einflufs, die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle Lsgg. fast vollständig aufzuheben; da die totale elektromotorische Kraft der K

$$Zn \mid {}^1/_{10}N.\text{-}Zn(NO_3)_2 \mid \text{Normal-KCl} \mid {}^1/_{50}N.\text{-}Zn(NO_3)_2 \mid Zn$$

nur wenig von der an den Elektroden allein herrschenden verschieden ist. C natrium und Natriumnitrat haben diese Wirkung nicht; bei ihnen stimmt auch berechnete Einflufs mit dem gefundenen nicht gut überein. Im allgemeinen wird durch die Beobachtungen des Vf. die Formel von Planck für Konzentra ketten zwischen Lsgg. verschiedener Stoffe bestätigt. (Z. Physik. Chem. **20.** 198– 14/7. Middletown. Conn. U. S. A.) Bodländ

Rich. Abegg, *Gefrierpunktserniedrigungen sehr verdünnter Lösungen.* (Fig. Die von Nernst und dem Vf. (**95.** I. 416) beschriebene Methode der Bestim der Gefrierpunktserniedrigungen ist inzwischen weiter ausgebaut worden. Die ordnung des App. ist durch Fig. 48 hinreichend erläutert. Das durch einen

luftmotor betriebene Rührwerk setzt sowohl die untersuchte Fl. als das Kältebad in Bewegung. Die Anzahl der Hübe des Rührwerks ist für die Bestimmung der Konvergenztemperatur von großer Bedeutung und muß konstant erhalten werden, da die Konvergenztemperatur, d. h. diejenige, der W., resp. Lsg. innerhalb des Gefriergefäßes zustreben würden, wenn kein Eis sich darin befände, nicht nur von der Temperatur des Kältebades, sondern auch von der Geschwindigkeit des Rührens abhängig ist und proportional der letzteren über die Temperatur des Bades erhöht wird. Das Kältebad ließ sich durch Anwendung einer schwachen Salzlsg. von einer Gefrierpunktsdepression unter 0,8° und zerkleinertem Eis oder Schnee sehr lange auf $^1/_{100}{}^0$ konstant erhalten, auch wenn die Zimmertemperatur 6° beträgt. Die Thermometerablesungen lassen keinen Zweifel, welcher Punkt als Gefrierpunkt anzunehmen ist.

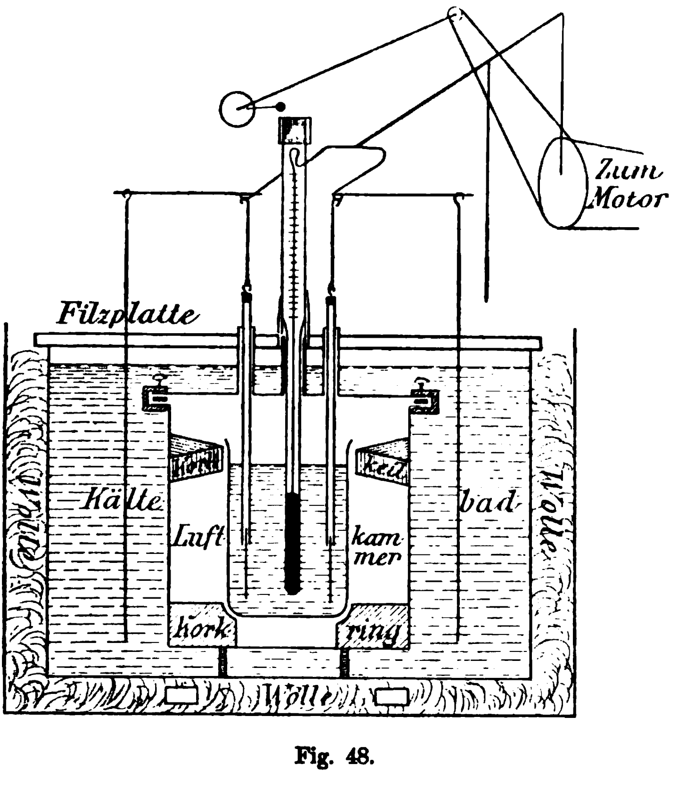


Fig. 48.

Durch ein mit dem Motor verbundenes einfaches Klopfwerk, welches nach dem Vorschlage von LOOMIS beständig auf die Kappe des Thermometers schlägt, wird die kontinuierliche Einstellung desselben bewirkt. Zu beachten ist die bei manchen Thermometern beobachtete plötzliche Änderung in der Geschwindigkeit, mit welcher der Quecksilberfaden einer gegebenen Temperaturänderung folgt. Die an den beobachteten scheinbaren Gefrierdepressionen anzubringenden Korrektionen wurden wegen dieser plötzlichen Änderung nicht aus dem Gang des Thermometers, sondern durch Variieren der Konvergenztemperatur bestimmt.

Für die untersuchten Nichtelektrolyte ergaben sich als Molekularerniedrigung die Werte:

Rohrzucker	Alkohol	Harnstoff	Dextrose
1,82—1,89	1,78—1,79	1,86—1,875	1,78—1,84.

Als Mittelwert aus allen Zahlen mit Ausnahme der beim A. gefundenen ergab sich die Zahl 1,85. Der theoretische Wert ist wahrscheinlich 1,85, jedenfalls aber kleiner als 1,89. Für die Lsgg. von Weins. wurde der Dissociationsgrad mit Hilfe des von OSTWALD bestimmten Dissociationskoeffizienten 0,000 97 berechnet; unter Berücksichtigung der Dissociation ergab sich aus den Gefrierpunktserniedrigungen der Wert 1,83 als Molekularerniedrigung. Bei den Salzen, Chlornatrium, Chlorkalium u. Kaliumsulfat zeigte sich eine befriedigende Übereinstimmung der aus den Gefrierpunktserniedrigungen u. den Leitfähigkeiten (nach KOHLRAUSCH) berechneten Dissociationsgrade. Doch ergeben sich für letztere nach den Depressionen immer etwas höhere Werte, als nach den Leitfähigkeiten. (Z. Physik. Chem. **20**. 206—33. 14/7. Göttingen.) BODLÄNDER.

F. W. Clarke, *Eine empirische Beziehung zwischen Schmelzpunkt und kritischer Temperatur.* F. und die kritischen Temperaturen sind die Grenzen des flüssigen Zustandes einer Substanz. Dem Vf. schien es interessant, das Verhältnis der Temperaturintervalle festzustellen, in denen ein Körper fest, und in denen er flüssig sein kann. Das Verhältnis der absoluten Temperaturen des kritischen Punktes und der F. ist für 9 Stoffe nahezu 2, nämlich für N_2, CO, Argon, CH_4, HCl, H_2S, NH_3, Bzl., Eg. Für die Stickstoffverbb. C_2N_2, N_2O_4, NO, N_2O ist das Verhältnis etwa 1,70, für o- u. m-Xylol, Chlorbenzol, Brombenzol und Jodbenzol ist es nahezu konstant 2,80, für CS_2 1,41 für Ä. 3,06, für die übrigen Stoffe zwischen 2,2 u. 3,0. (Amer. Chem. J. **18**. 618—21. Juli.) BODLÄNDER.

Harry C. Jones, *Die Leitfähigkeit von Lösungen von Acetylen in Wasser.* Die frühere Angabe (S. 5) berichtigend, teilt der Vf. mit, dafs nach neueren Unterss. Lsgg. von Acetylen in W. gar keine oder eine kaum mefsbare Leitfähigkeit besitzen. Die früheren Bestimmungen waren wahrscheinlich dadurch fehlerhaft, dafs sich bei der Behandlung von Cuproacetylid mit Cyankaliumlsg. etwas Ammoniak entwickelte. (Amer. Chem. J. **18**. 623—24. Juli. JOHNS HOPKIN's Univ.) BODLÄNDER.

Ed. Frhr. v. Stackelberg, *Über die Lösungswärme des Chlornatriums.* Die Lösungswärme des Chlornatriums bei Aufnahme desselben von einer konzentrierten oder nahezu gesättigten Lsg. ist eine andere, als bei Aufnahme des Salzes durch reines W. oder verdünnte Salzlsgg. Der Temperaturkoeffizient der Lösungswärme der Aufnahme des festen Salzes in konzentrierte Lsgg. ist bei Chlornatrium und den Acetaten von Kalium und Natrium entgegengesetzt, wie der Temperaturkoeffizient der Lösungswärme in verdünnten Lsgg. Diese nimmt mit steigender Temperatur ab, jene nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 0° ist die Lösungswärme für Bildung gesättigter Lsgg. negativ und bei mittlerer Temperatur positiv. Demgemäfs steigt in der Nähe von 0° die Löslichkeit mit der Temperatur und fällt bei höheren Temperaturen. Diese Ergebnisse wurden teils durch Berechnungen fremder Versuche, teils durch eigene Versuche erhalten. (Z. Physik. Chem. **20**. 159—67. 14/7.) BODL.

J. M. Pickel, *Ein neuer Apparat für die Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch.* Zur Vermeidung des Fehlers in dem HOFMANN'schen Apparate, in welchem man bei der Elektrolyse der Salzsäure nach LOTHAR MEYER infolge Absorption von Chlor in der hohen Flüssigkeitssäule zu wenig Chlor erhält, konstruierte Vf. einen Apparat (s. Fig. 49 und 50), in welchem der Elektrolyt nur aus 20 bis 50 ccm Fl. (vielleicht genügen auch 10—5 ccm), besteht und die durch das Chlor verdrängte Luft gemessen wird. Im Durchschnitt wurden auf 45 ccm Cl 44,98 ccm H erhalten.

Der Apparat besteht aus fünf Hauptteilen: 1. Ein U-förmiges Elektrolytenrohr *A* (Fig. 1) von ca. 1,8 cm innerem Durchmesser und 18 cm Schenkellänge. In die verengten oberen Enden *n*, *n'* passen die luftdicht verbundenen Kohleelektroden. *o* und *o'* sind Dreiweghähne, in deren vertikale Verzweigungen *b*, *b'* die unteren verengten Enden der Röhren *B* und *C* passen (Gummischlauchverbindung).

2. Ein zur Aufnahme des Chlors dienendes Rohr *B* von ca. 1,0—1,2 cm innerem Durchmesser und bis zu *d* einer Länge von ca. 2 m. Bei *d* ist es mit einem Rohr zusammengeschmolzen, das bei *e* ein seitliches Röhrchen und bei *r* einen Hahn hat.

3. Ein zur Aufnahme des Wasserstoffes dienendes Rohr *C* von möglichst derselben Gröfse wie *B*, aber ohne seitliches Röhrchen und Hahn.

4. Zwei Büretten *D* (Inhalt 50 ccm in Zehntel), welche die durch das Chlor u. den Wasserstoff verdrängte Luft über W. aufnehmen.

Die zur Verminderuung der Höhe (ca. 109 cm) des Apparates hin u. her gebogenen Röhren *B* u. *C* sind mit den Büretten *D* mittels Gummistöpseln verbunden.

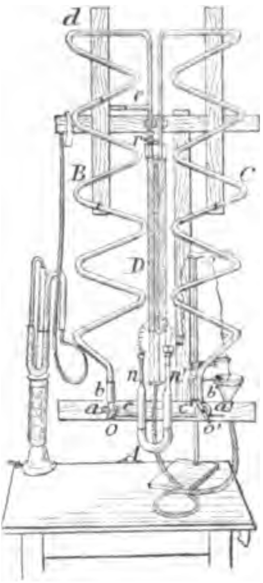


Fig. 49.

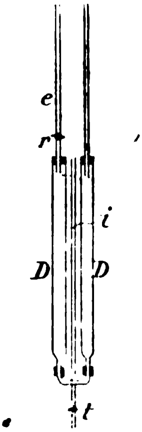


Fig. 50.

5. Ein zwischen den Büretten liegendes und mit diesen mittels zwei kurzen, rechtwinklig aufgebogenen seitlichen Röhrchen unten verbundenes (Gummischlauch) Rohr *i* (Fig. 2), welches zur Erhaltung des konstanten Druckes im Apparate dient. Dasselbe ist bei *t* mit einem Hahne versehen und steht mittels eines Kautschukschlauches mit einem Trichter zur Füllung der Büretten mit W. in Verbindung.

Der an einem hölzernen Gestell befestigte Apparat wird mittels des letzteren an einen gewöhnlichen Retortenständer geklemmt. Zur Ausführung des Versuches giefst man zunächst die zu elektrolysierende Fl. (1 Vol. W. und 1 Vol. Salzs. von 1,195 oder 1 Vol. wss. gesättigte NaCl-Lsg. und 1 Vol. Salzs. von 1,195 oder 1 Vol. wss. gesättigte NaCl-Lsg. und $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure von 1,195) in das Rohr *A*, füllt hierauf mittels des Trichters (Heben) die Büretten und das Rohr *i* mit W. und schliefst die Hähne *t* und *r*. Nun trocknet man das Rohr *B* aus, indem man *e* mit einem Gastrockenapparate verbindet und bei *a* in der Stellung des Dreiweghahnes *a*—*b* mittels Aspirator trockene Luft durchsaugt. Hierauf schliefst man bei *e* mittels Gummischlauch und Glasstäbchen, öffnet den Hahn *r*, öffnet die Hähne *o* und *o'* nach der Richtung *a*—*c* und *a'*—*c'* und schliefst den elektr. Strom. Das bei *a* abstreichende Chlor wird in einen Topf geleitet, der mit Natronlauge getränkte Holzkohlenstückchen enthält. Ist die Entw. der Gase bei beiden Elektroden gleich stark geworden (nach 10—20 Minuten), so dreht man die Hähne *o* und *o'* in die Öffnungsrichtung *c*—*b* und *c'*—*b'*, so dafs die Gase gleichzeitig in die Röhren *B* und *C* aufsteigen. Mittels des Hahnes *t* reguliert man den Austritt des W. aus den Büretten, so dafs das Niveau des W. in dem Rohre *i* stetig ca. 5—10 mm höher als in den Büretten bleibt. Beim erstmaligen Versuch läfst man durch das Rohr *B* vorher einen Strom Chlor einige Minuten streichen, saugt dann Cl aus und trocknet; es könnte nämlich im Rohre etwas haften, was sich mit Chlor verbindet. Zur Sicherheit, dafs Cl nicht mit

dem W. in der Bürette in Berührung kommt, schließt man einen mit KJ-[illegible] feuchteten Holzspan in dem seitlichen Rohre *e* ein. Derselbe färbt sich [illegible] selten. Das verwendete Kochsalz wurde durch Lösen von NaCl in W., Sätti[illegible] Lsg. mit Cl-Gas, Abdampfen und Auskrystallisieren hergestellt. (Ber. Dtsch. Ges. **29**. 1942—45. 27/7. [21/5.] Alabama. Chem. Univ.-Lab.) WAC[illegible]

Geo. O. Higley *und* **B. J. Howard,** *Elektrolyse der Salzsäure.* Zur [illegible]stration der Bildung gleicher Moleküle Chlor u. Wasserstoff bei der Elektrol[illegible] Salzsäure wird das Gas in einem anderen Raume gemessen, als in welchem d[illegible]trolyse erfolgt, u. das entwickelte Gas passiert nur eine geringe Schicht der [illegible]lysierten Fl. In dem in Fig. 51 in Vorder-, in Fig. 52 in Seitenansicht gezei[illegible] App. erfolgt die Elektrolyse in den seitlichen Gefäßen *a*, die eine mit Chlor[illegible] Chlornatrium gesättigte Mischung gleicher Volume konz. Salzs. und W. ent[illegible] Die Meßröhren *b* werden bis zum Hahn *d* mit Chlorwasser gefüllt. Die B[illegible]lung u. Messung nimmt man am besten unter vermindertem Druck vor, indem den unteren mit Hahn versehenen Tubus mit einem tiefgestellten Niveaugef[illegible] bindet. (Am. Chem. J. **18**. 584—85. Juli.) BODLÄ[illegible]

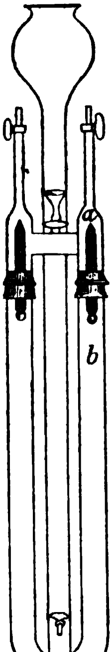


Fig. 51.

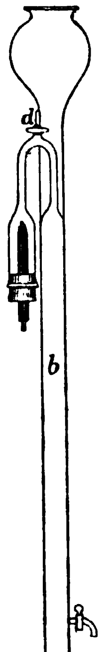


Fig. 52.

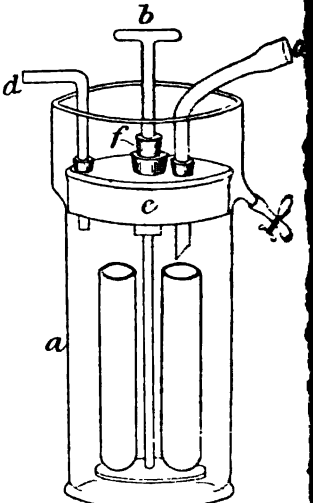


Fig. 53.

P. C. Freer, *Destillation im Vakuum.* Um einen luftdichten Verschluß zwi[illegible] dem Destillationsapparat und dem Rezipienten für die Aufnahme der Destillate [illegible]zustellen, verschließt man, wie in Fig. 53, den oben erweiterten Cylinder *a* mit [illegible] Kautschukstopfen *c*, in welchem das Kühlrohr mittels des Kautschukschlauch[illegible] der Glasstab *b* zum Umstellen der Vorlagen und die Verbindung zur Luftp[illegible] befestigt sind. Durch Eingießen von Quecksilber in die Erweiterung von *a* [illegible]

dem Stopfen werden alle Verschlüsse gedichtet. Will man die Vorlagen herausnehmen, so läfst man das Quecksilber durch das mit Quetschhahn versehene seitliche Rohr abfliefsen. (Amer. Chem. J. **18**. 585—86. Juli.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

C. Engler u. **W. Wild**, *Mitteilungen über Ozon.* Vorliegende Arbeit klärt die Natur der eigentümlichen Nebel auf, welche das durch Zers. von Ozon mittels gewisser Substanzen erhaltene Gas beim Zusammentreffen mit Wasserdampf bildet, u. die von SCHÖNBEIN dem Entstehen von Antozon, von MEISSNER einer Atmizon genannten O-Modifikation, von R. v. HELMHOLTZ u. F. RICHARZ einem ionisierten O, von C. ENGLER und O. NASSE entstandenem H_2O_2 zugeschrieben wurden. Von den gewöhnlichen Kondensationsnebeln (z. B. des Wasserdampfes) sind die obigen dadurch charakteristisch unterschieden, dafs sie auch durch gründliches Waschen mittels vieler Waschflaschen nicht absorbiert werden, sei es, dafs die Flaschen mit W., S. oder Alkali gefüllt sind. Bei Desozonisierung durch konz. Salzlsgg. (KJ) zeigt sich der Nebel schwach, stark indessen, wenn das Gas darauf durch W. geleitet. Durch wasserentziehende Substanzen wird der Nebel zum Verschwinden gebracht; entsteht wieder bei Zutritt von W. Die Verss. der Vff. zeigen folgendes: Die Nebel werden verursacht durch bestimmte chemische, meist feste chem. Verbb., Oxydations-, bezw. Zersetzungsprodd. des Desozonisators. Diese Verbb. sind teils an sich schon als Nebel sichtbar, teils infolge feinster Verteilung unsichtbar in dem Gas suspendiert. Sind dieselben hygroskopisch, so kondensieren sie sich mit gesättigtem Wasserdampf unter Nebelbildung. Je nach der Natur des Desozonisators sind sie sauer, neutral oder basisch. Ihre geringe Absorption durch W., S. oder Alkali beruht auf der geringen Bewegungsgeschwindigkeit der im Gas suspendierten Partikeln. Am intensivsten tritt Nebelbildung auf, wenn die desozonisierende Fl. einen gasförmigen oder bei gewöhnlicher Temperatur verdampfenden Körper gel. enthält, welcher durch O_3 zu einem festen Körper oxydiert wird. Es entstehen Nebel bei Desozonisierung mittels J frei oder durch O_3 abspaltbar haltenden Fll. infolge Bildung von Jods.; mittels SO_2 durch H_2SO_4; mittels NH_3, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4SH, weinsaurem Eisenoxydulammoniak etc. durch NH_4NO_3; mittels H_2S, Sulfiden, Polysulfiden durch S, bezw. Oxydationsprodd. desselben.

Den Mechanismus der Nebelbildung erklären Vff. wie folgt: In die O_3-haltigen Sauerstoffblasen diffundiert etwas von der in der Fl. gel. Substanz, wird in der Gasblase oxydiert u. tritt, da infolge ihrer Trägheit nur die an der Peripherie der Gasblase befindlichen Partikelchen von der Fl. entzogen werden können, gröfstenteils mit der Gasblase aus der Fl. aus. Analog entstehen die Nebel von NH_4Cl und P_2O_5, welche ebenfalls unabsorbiert mehrere Wasservorlagen durchstreichen können. Wird die Desozonisierung ohne Anwendung einer oxydablen Verb. nur durch Erhitzen bewirkt, so entstehen keine Nebel bei Berührung des Gases mit W. Wird schliefslich das Nebel bildende Gas durch eine dichte, die suspendierten Oxydationsprodd. zurückhaltende Schicht Glaswolle filtriert, so bildet es mit Wasserdampf keine Nebel mehr. Dafs H_2O_2 bei diesen Desozonisierungen nicht als Ursache der Nebelbildung entstand, wurde erwiesen durch Einleiten des Gases in eine Lsg. von $FeCl_3$ u. Ferricyankalium. Die rote Lsg. blieb unverändert, während sie durch die geringsten Spuren H_2O_2 grün gefärbt wird und nach kurzem Stehen Berlinerblau ausscheidet. H_2O_2 kann, wie durch besonderen Vers. erwiesen wurde, ebenfalls mit Wasserdämpfen Nebel bilden. In den durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf BaO_2 entstehenden Nebeln wurde demgemäfs neben H_2SO_4 auch H_2O_2 gefunden; die S. gelangt als Nebelbildner hier infolge der starken Reaktionswärme in das Gas. Die sehr zarten, schwer erhältlichen Nebel bei Einw. von O_3 auf blank gefeiltes, befeuchtetes Pb, Zn, Al glaubt

Vf. auf Oxydbildung zurückführen zu müssen. (Für Zn nach den von Colson Verdampfung des Zn bei gewöhnlicher Temperatur gemachten Beobachtungen sicher. D. Ref.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1929—40. 27/7. [13/7.].) Schmitz

C. Engler u. **W. Wild**, *Über die Trennung des Ozons von Wasserstoffsup. und den Nachweis von Ozon in der Luft.* Als vorläufige Notiz wird der experi telle Beweis mitgeteilt, dafs CrO_3 im festen Zustand, auf Glasperlen verteilt oder konz. Lsg. angewandt, aus einem Gemisch von Luft, O_3 und H_2O_2 sämtliches entfernt, während O_3 bestehen bleibt. Vf. wollen versuchen, hierauf einen weis des O_3 in der Luft zu gründen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1940—42.
Schmitz-Dumont

Geo. O. Higley und **W. E. Davis**, *Die Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure. 3. Die Reduktion von Salpetersäure durch Silber.* (Vgl. **95**. I. 472.) Bei Einw. von Silber auf Salpeters. verschiedener Konzentrationen bei etwa 70° entsteht nie Stickoxydul oder freier Stickstoff. Die Menge des Stickstoffdioxyds ist um so gröfser, je konzentrierter die Säure ist; aus verdünnteren Lsgg. wird hauptsächlich Stickoxyd entwickelt. (Amer. Chem. J. **18**. 587—90. Juli. Ann. Arbor. Univ. Michigan.)
Bodländer

H. Moissan, *Die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffes. I. Der amorphe Kohlenstoff.* Von der bekannten Varietät des amorphen Kohlenstoffes, dem Kienrufs ausgehend, zeigt Vf., dafs dessen Reinigung durch Erhitzen (Polymerisierung) nicht simultan, sondern allmählich erfolgt. Die Polymerisierung erhöht die Verbrennungstemperatur im O und die Widerstandsfähigkeit gegen ein bestimmtes Gemisch von H_2SO_4 und CrO_3. Entsprechend ist auch der aus Acetylen durch Explosion unter schwachem Druck gewonnene amorphe Kohlenstoff beständiger gegen die genannten Oxydationsmittel als der aus demselben Kohlenwasserstoff durch Verbrennung gewonnene. Durch Einw. von Schwefels. auf Stärke oder von Eisenchlorid auf Anthracen bei niedriger Temperatur wurden stets organische, wesentlich kohlenstoffreichere Verbb. als die künstlich dargestellten Huminsäuren, aber nie freier Kohlenstoff gewonnen. Kohlenstofftetrajodür giebt, auf 180° erhitzt, ein noch an Jod reiches, schwarzes Pulver. Durch langsame Einw. der Smithson'schen Säule auf Kohlenstoffprotojodür (C_2J_4) wurde eine Wenigkeit eines in KHO unl., in konz. HNO_3 aber ll., dunkel braunen Pulvers erhalten; ähnliche Resultate bewirkten Zinkfeilspäne mit Kohlenstofftetrajodür. — Durch Einw. von Bor auf CO_2 bei dunkler Rotglut erhält man eine andere Varietät des Kohlenstoffes. Aus allen angestellten Unterss. geht hervor, dafs die Darstellung reinen, amorphen Kohlenstoffes erhebliche Schwierigkeiten macht. Reinster, nicht geglühter Kienrufs hat D. 1,76. Bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck dargestellter Kohlenstoff bildet ein unfühlbares, kastanienbraunes, aufserordentlich leichtes und weiches Pulver, welches durch HNO_3 und Cl leicht oxydiert wird. Dieser künstlich dargestellte Kohlenstoff enthält anfangs stets Spuren der bei der Rk. anwesenden, einfachen Körper (H, J, Pb, Zn etc.), welche durch Erhitzen verjagt werden. Charakteristisch für diese Kohlenstoffe, welche alle W. aufserordentlich fest halten, ist das Fehlen der Härte, D. unter 2, und der amorphe Zustand. (Ann. Chim. Phys. [7]. **8**. 289—305. Juli.)
Hazard

H. Moissan, *Die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffes. II. Der Graphit.* Im Anschlufs an die Arbeiten von Berthelot und Luzi beschäftigte sich Vf. mit den Eigenschaften des Graphits und verwendete bei seinen Untersuchungen sowohl natürliches wie künstlich dargestelltes Material. Mit Berthelot bezeichnet er den Graphit als eine meist krystallinische Modifikation des Kohlenstoffes mit D. nahezu gleich 2,2, welche durch ein Gemisch von chlorsaurem Kali und rauchender Salpeters. zu dem charakteristischen Graphitoxyd oxydiert wird.

LUZI's Angabe läfst sich das Mineral in eine sich aufblähende und eine sich nicht aufblähende Modifikation einteilen (Behandlung mit wenig Salpeters. in gelinder Wärme). Zu der ersten Varietät gehört aufser den bereits bekannten der Graphit des gediegenen Eisens von Ovifack und der blauen Erde von Cap. Andere. Graphite, so der von Borowdale, sind mit Gasen durchtränkt und halten dieselben aufserordentlich fest. Die Graphite, welche durch Erhitzen im elektrischen Ofen gewonnen werden, blähen sich nicht auf, wohl aber diejenigen, welche in hoher Temperatur von flüssig gemachten Metallen ausgeschieden werden. Vf. sieht als Ursache des Aufblähens das plötzliche Entweichen von Gasen an. Besonders leicht sich aufblähenden Graphit erhält man, wenn man Platin im elektrischen Ofen im Kohlentiegel kurze Zeit bis zum Aufwallen erhitzt.

Die künstlichen Graphite sind amorph oder krystallin, ihre D. schwankt zwischen 2 und 2,25, die Entzündungstemperatur im O beträgt nahezu 660°. Im reinen Zustande sind sie wasserstofffrei. Ein im elektrischen Ofen dargestellter, zuvor nicht mit Reagenzien behandelter Graphit verbrennt, ohne W. abzugeben; im Gegensatz dazu liefert ein aus Gufseisen durch SS. isolierter Graphit Sauer- und Wasserstoffverbb., welche bei Rotglut nicht zerlegt werden. Der im elektrischen Ofen dargestellte Graphit ist um so schwerer oxydierbar, je höher die Temperatur war, der er ausgesetzt wurde, und der von Haus aus durch Oxydationsmittel leicht angreifbare Ceylongraphit wird durch starkes Erhitzen widerstandsfähig gegen dieselben. (Ann. Chim. Phys. [7] **8**. 306—47. Juli.) HAZARD.

Rossel, *Die Diamanten des Stahls.* Da es MOISSAN gelungen war (vgl. MOISSAN, **93**. II. 624; **94**. I. 652), mkr. Diamanten durch Sättigen von Eisen mit Kohlenstoff zu gewinnen, so hat Vf. untersucht, ob die bei sehr hoher Temperatur dargestellten und unter hohem Druck abgekühlten, sehr harten Stahlsorten nicht auch diamantähnliche Krystalle enthielten. Eine Anzahl von Proben wurden in starken SS. aufgelöst, die Rückstände mit konz. HNO_3, geschmolzenem Kaliumchlorat, konz. Fluorwasserstoffs. und H_2SO_4 behandelt. Es wurden auf diesem Wege in der That kryst. durchsichtige Rückstände gewonnen, welche alle die von MOISSAN angegebenen Eigenschaften besafsen. Dieselben krystallisieren bald in kleinen, regulären Oktaëdern von geringem Durchmesser (nicht über 15 Mikromillimetern), bald in Splittern von gröfserem Durchmesser bis 0,5 mm. Diese Krystalle (einige derselben wurden photographiert, Zeichnungen vgl. Original) verbrennen im Sauerstoff zu CO_2, absorbieren Licht, geben mit polarisiertem Licht keine Färbung, sind sehr hart, ritzen Korund, sind aber sehr zerbrechlich. Dieselben sollen eingehender untersucht werden. Aus der vorstehenden Unters. folgt für die von MOISSAN ausgesprochene Theorie der Bildung der Diamanten eine neue Bestätigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 113 bis 115. [13/7.*].) HESSE.

Emile Vigouroux, *Einwirkung von Silicium auf die Alkalimetalle, auf Zink, Aluminium, Blei, Zinn, Antimon, Wismut, Gold und Platin.* In Fortsetzung der Arbeiten von MOISSAN (**95**. II. 1149) hat Vf. die Einw. von Si auf obige Metalle studiert. Die meisten Metalle lösen Si zwar auf, gehen aber keine Verb. mit demselben ein. Nur mit Platin wurde das *Platinsilicid*, $SiPt_2$, D^{18}. 13,8, weifs, krystallinisch, sehr hart u. leicht zerbrechlich, erhalten. Die Metalle können also bezüglich ihres Verhaltens gegen Si in zwei Gruppen geteilt werden. Zu der ersten Gruppe gehören diejenigen, welche sich nicht direkt mit Si verbinden: die Alkalimetalle, Zn, Al, Pb, Sn, Sb, Bi, Au und Ag. Zur zweiten Gruppe gehören diejenigen, welche vollkommen krystallinische Silicide bilden, und zwar Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Cu, Pt. Die allgemeine Formel dieser Silicide ist SiM_4 (M ein einatomiges Metall). Einige dieser Silicide lösen Si ebenso wie die Metalle auf, z. B. das Kupfer- u. Platinsilicid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 115—18. [13/7.*].) HESSE.

Harrison E. Patten, *Chromhydroxydniederschläge.* Aus einer Lsg. von Chromchlorid wird durch solche Mengen Ätzkali, die zur vollständigen Fällung des Chromhydroxyds nicht ausreichen, kein Nd. gefällt, oder der ursprünglich entstandene Nd. l. sich beim Stehen wieder auf. Zusatz von Sulfaten des Kaliums, Natriums, Magnesiums oder Ammoniums bewirkt Fällung der dem Ätzkali äquivalenten Menge Chromhydroxyd auch bei Ggw. einer zur vollständigen Fällung nicht ausreichenden Menge. Die Ndd. von Chromhydroxyd reifsen aus den Lsgg. wechselnde Mengen Schwefels. mit, nicht aber das in dem angewandten Sulfat enthaltene Metall u. ebenso wenig Chlor. Der Vf. hat einige quantitative Bestimmungen der mitgerissenen Schwefels. im Vergleich zum Chromhydroxydnd. gemacht und schliefst aus diesen Bestimmungen, dafs keine Adsorption, sondern eine chemische Bindung der Schwefels. vorliege. Die Gründe für letztere Annahme sind aus der Arbeit nicht ersichtlich. (Amer. Chem. J. **18**. 608—18. Juli. Evanston Ill. Northwestern Univ.) Bodländer.

Organische Chemie.

H. Fournier, *Über die Ester von sekundären Allylalkoholen.* I. Ester des Äthylallylcarbinols. *Propionsäureester*, farblose Fl., D^{18}. 0,884, K. 168—170°. — *Isovaleriansäureester*, farblose Fl., D^{18}. 0,873, K. 196—198°. — *Benzoësäureester*, farblose Fl., D^{20}. 0,990, K_{110}. 190—192°, K. 259—261°. — *Ester der Salzsäure*, $C_6H_{11}Cl$, Fl., K. 120—123°. — II. Ester des Isopropylallylcarbinols. *Propionsäureester*, farblose Fl., D^{18}. 0,882, K. 178—180°. — *Isovaleriansäureester*, farblose Fl., D^{18}. 0,870, K. 205—207°. — *Salzsäureester*, $C_7H_{13}Cl$, farblose Fl., K. 125—130° (zers.). — *Schwefelsäureester*. Ba-Salz, $\left(\begin{smallmatrix}C_3H_7\\C_3H_5\end{smallmatrix}>CHSO_4\right)_2Ba + 5H_2O$, weifse, hygroskop. Verb. — III. Ester des Isobutylallylcarbinols. *Propionat*, farblose Flüssigkeit, D^{18}. 0,874, K. 195—197°. — *Isovalerianat*, farblose Flüssigkeit, D^{18}. 0,867, K. 220 bis 222°. — *Benzoat*, farblose Flüssigkeit, D^{20}. 0,966, K_{110}. 208—211°, K. 274—277°. — *Schwefelsäureester*. Ba-Salz, $\left(\begin{smallmatrix}C_4H_9\\C_3H_5\end{smallmatrix}>CHSO_4\right)_2Ba + 2H_2O$, krystallisiert in rhombischen Krystallen, welche sehr hygroskopisch sind. — Die Salzsäureester wurden durch Einw. von PCl_5 auf die unter 0° abgekühlten Alkohole dargestellt, dieselben sieden ca. 10° unterhalb des K. der Alkohole, von welchen sie sich ableiten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 884—89. 20/7. Poitiers. Fakultät d. Wiss.) Hesse.

H. W. Hillyer, *Aluminiumalkoholate.* Bedeckt man Aluminium mit einer alkoh. Lsg. von Merkurichlorid, so findet unter Erwärmung eine kontinuierliche Gasentwickelung statt, und beim Abkühlen gelatiniert die M. Bei der Dest. unter vermindertem Druck geht zuerst A., darauf Quecksilber und zuletzt eine Aluminium enthaltende Verb., wahrscheinlich ein Aluminiumalkoholat über. Ähnlich reagiert Aluminium mit einer alkoh. Lsg. von Zinntetrachlorid; wobei sich metallisches Zinn ausscheidet. Das Destillat hat nach seinem Aluminiumgehalt wahrscheinlich die Formel $Al(OC_2H_5)_2OH$. Mit Lsgg. von Zinnchlorid in Methylalkohol wurde keine flüchtige Aluminiumverb. erhalten, wohl aber mit Lsgg. in Normalpropylalkohol, aus welchem Aluminiumtripropylat entstand. Auch mit Isopropylalkohol und Amylalkohol reagiert Aluminium in Ggw. des Zinnchlorids, resp. des daraus entstandenen Aluminiumchlorids und des schwammigen Zinns. Der Vf. will sich die Bearbeitung dieses Gebietes vorbehalten. (Amer. Chem. J. **18**. 621—22. Juli. Univ. of Wiskonsin.)

Bodländer.

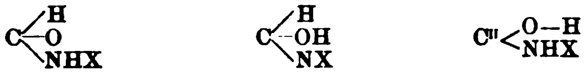
Paul C. Freer und **P. L. Sherman jr.**, *Über die Konstitution einiger Derivate der Ameisensäure.* Aufser der Leichtigkeit, mit welcher Ameisensäure oxydiert wird, zeigt die S. oder ihre Salze keine Rk., welche dieselbe als eine Verb. von aldehydi-

schem Charakter kennzeichnet, während doch nach der üblichen Strukturformel für Ameisens. dieselbe ein Aldehyd sein müſste. Es war die Absicht der Vff., die Konstitution der Formylgruppe CHO durch Unterss. am Formylphenylhydrazin, Formamid und Ameisensäureäther aufzuklären. Ein aldehydischer Charakter wird dem Formylphenylhydrazin von PECHMANN (**93.** I. 92) zugeschrieben, der aus Ameisensäureäther unter der Einw. von Phenylhydrazin Formazylwasserstoff erhielt und annahm, daſs bei der Rk. ein Molekül Phenylhydrazin mit dem zuerst gebildeten Formylphenylhydrazin nach der Gleichung reagiert:

$$C_6H_5NH.NH.CHO + C_6H_5.NH.NH_2 = C_6H_5.NH.NH.CH{:}N.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Die Rk. verläuft aber nicht in dieser Weise, da Formylphenylhydrazin mit Phenylhydrazin selbst in Ggw. von Zinkchlorid nicht reagiert. Freie Ameisens. giebt mit Phenylhydrazin keinen Formazylwasserstoff, und aus dem Ameisensäureäther entsteht derselbe durch eine sekundäre Rk.

Für die basischen Derivate der Ameisens. sind die folgenden Strukturformeln möglich:



COMSTOCK (**90.** II. 441) und KLEEBERG haben aus dem Silbersalz des Formanilids durch Behandlung mit Methyljodid Methylisoformanilid $C_6H_5N{:}CHOCH_3$ erhalten und demnach dem Silbersalz die Formel $C_6H_5N{:}CHOAg$ gegeben. Indessen ist der Schluſs falsch, daſs die Alkylgruppe immer den von dem Metall verlassenen Platz einnehmen muſs. Das geht aus dem Verhalten des Formylphenylhydrazins hervor. Bei Behandlung desselben mit Natriumäthylat entsteht ein Mononatriumsalz, und dieses reagiert mit Äthyljodid in ganz verschiedener Weise, je nachdem die Rk. in wasserfreiem Äther oder in A. erfolgt. In äth. Lsg. entsteht nur das bei 106° schm., in Rhomboëdern krystallisierende *Monoäthylformylphenylhydrazin*, welches weder durch wssr. Natronlauge, noch durch alkoh. Kali verseift wird, bei der Reduktion Anilin und Äthylanilin giebt und durch Äthyljodid und Natriumäthylat nicht verändert wird. Der Körper hat demnach die Formel $C_6H_5NH.N(C_2H_5).CHO$. Dagegen entsteht in alkoh. Lsg. nur eine dieser isomere Verb., die nadelförmige, bei 78—79° schm. Krystalle bildet und bei der Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lsg. und Äthylphenylhydrazin, $C_6H_5N(C_2H_5).NH_2$, und Äthylanilin bildett. Die Verb. hat demnach die Struktur $C_6H_5N(C_2H_5)NH.CHO$. Sie wird durch Erwärmung mit Jodäthyl und Natrium in alkoh. Lsg. auf 100° in Diäthylformylphenylhydrazin verwandelt, ein Öl vom K_4. 139—140°, welches durch Natrium in amylalkoh. Lsg. in Äthylamin und Äthylanilin gespalten und durch alkoh. Kali nicht verseift wird.

Es geht aus der ausschlieſslichen Bildung des einen oder des anderen Monoäthylderivates aus der nämlichen Natriumverb. hervor, daſs die Struktur der Äthylderivate nicht sicheren Aufschluſs über die Struktur der Natriumverbb. giebt. Nur das scheint ausgeschlossen, daſs in der Natriumverb. das Natrium an Sauerstoff gebunden ist. Ob aber das Natrium an das eine oder das andere Stickstoffatom des Formylphenylhydrazins gebunden ist, läſst sich nicht entscheiden. Das eine Äthylderivat entsteht durch direkte Substitution des Natriums, das andere durch intermediäre Addition von Äthyljodid an eines der beiden hierbei fünfwertig werdenden Stickstoffatome und nachfolgende Abspaltung von Jodnatrium.

Daſs Formylphenylhydrazin keine Hydroxylverb. ist, wird durch sein Verhalten bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid wahrscheinlich gemacht. Es entsteht ein nicht zur Krystallisation zu bringender Sirup, aus dem bei der zersetzenden Destillation Acetylphenylhydrazin und Phenylisonitril entstehen. Die Acetylgruppe ist demnach in dem sirupösen Acetylderivat an dasselbe Stickstoffatom gebunden, wie die

Formylgruppe, und es ist nicht wahrscheinlich, dafs zunächst Essigsäureanhydrid addiert und dann Essigsäure abgespalten wurde. Die Schwierigkeit, mit der Acetylformylphenylhydrazin verseift wird, ist ein fernerer Beweis dagegen, dafs die Acetylgruppe an Sauerstoff gebunden ist. (Amer. Chem. J. **18**. 562—84. Juli. Ann. Arbor. Univ. of Michigan.) BODLÄNDER.

D. M. Lichty, *Über die Esterifikation von halogensubstituierten Essigsäuren. Zweite Abhandlung.* (Vergl. **95**. I. 523.) Um die Zers. der chlorsubstituierten Essigsäuren und deren Einflufs auf die Resultate zu verringern, wurden die neuen Verss. nicht bei 154°, sondern bei 80° angestellt und der Fortschritt der Esterbildung wurde in kürzeren Intervallen ermittelt. Damit bei Beginn der Einw. Säure u. A. gleiche Temperatur besafsen, wurde der A. in ein Glasröhrchen eingeschmolzen und dieses zusammen mit der S. u. einem Glasstabe in ein gröfseres Rohr. Nachdem letzteres längere Zeit in dem Bade gestanden hatte, wurde durch Schütteln das dünne Röhrchen mit dem A. durch den Glasstab zertrümmert, so dafs S. und A. sich vermischten. Durch Eintauchen des gröfseren Rohres in W. von 15° nach Ablauf der bestimmten Zeit wurde die Esterifikation unterbrochen. Eine Konstante der Esterifikationsgeschwindigkeit wird von dem Vf. aus seinen Daten nicht berechnet. Vielmehr werden nur die nach bestimmten Zeiten gebildeten Estermengen, die Zeiten, nach denen bestimmte Estermengen gebildet waren u. die Grenzen der Esterbildung verglichen. Es waren folgende Mengen Äthylester gebildet worden:

Zeit	Monochloressigsäure Prozente	Dichloressigsäure Prozente	Trichloressigsäure. Prozente
1 Minute	1,78	4,56	9,99
5 Minuten	7,65	16,48	23,24
10 Minuten	13,38	28,08	36,45 (11 Min.)
15 Minuten	18,15	35,53	42,98
20 Minuten	22,23	42,68	49,03
30 Minuten	28,63	47,94	53,02
1 Stunde	41,89	56,49	59,39
2 Stunden	57,33	62,34	66,18
3 Stunden	61,39	63,88	68,25 (190 M.)
5 Stunden	62,65	64,95	70,08 (6 Std.)
10 Stunden	67,13	66,84	72,23
Grenzwert	68,65	71,22	74,00.

(Amer. Chem. J. **18**. 590—600. Juli. Ann. Arbor. Univ. of Michigan.) BODL.

Alex. Hébert, *Über eine neue ungesättigte Fettsäure, die Isansäure.* Der I'Sanosamen, welcher von einem Baume aus der Familie der Olacineen stammt, enthält ein durch Bzn. extrahierbares Fett, welches in Form eines rötlichen, zähflüssigen Öles erhalten wird. Durch Verseifung gewinnt man aus demselben 86% flüssige Fettss., deren Pb-Salze in Ä. l. sind. Durch fraktionierte Fällung der ammoniakalischen Lsg. mit $BaCl_2$ kann man die Ggw. von drei Fettss. konstatieren: 1. Eine gelbe, fl. S., welche als Öls. charakterisiert wurde (ca. 15% der Gesamtss.), 2. eine braune, fl. S. mit den Eigenschaften der Linols. (75%) u. 3. eine feste S. (10%). Letztere, die *Isansäure*, $C_{14}H_{20}O_2$, krystallisiert in blätterigen Krystallen, F. 41°, sll. in absol. A., Ä., Chlf., Bzl., Aceton, Methylalkohol, PAe., mit Wasserdampf nicht flüchtig, zeigt charakteristischen Geruch, ist optisch inaktiv, destilliert im Vakuum mit geringer Zers. Die S. ist sehr leicht veränderlich, an der Luft färbt sie sich unter Absorption von O rot, addiert 2 Mol. Br, Reduktionsverss. zur gesättigten S. waren ohne Resultat. Von der S. wurden einige Salze dargestellt. Alle sind leicht veränderlich u. nehmen rote Färbung an. Der durch die Oxydation der Isans. entstehende rote Farbstoff ist

sehr beständig, derselbe soll eingehend untersucht u. gleichzeitig festgestellt werden, ob die Bildung der Pflanzenfarbstoffe damit im Zusammenhang steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1550—53. [29/6.*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 941—45. Paris. Medizin. Fakultät.) HESSE.

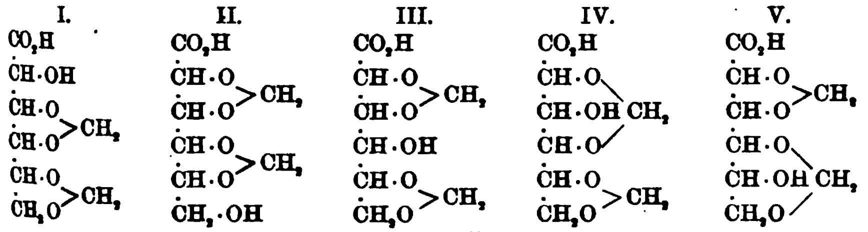
W. O. Emery, *Zur Einwirkung von Natriumacetessigester auf β-Bromlävulinsäureester.* Natriummalonsäureester und β-Bromlävulinsäureester (**96**. I. 1158) ergaben statt des erwarteten β-Derivates des Lävulinsäureesters ein α-Derivat, indem der Natriummalonsäureester in erster Linie eine Abspaltung von Bromwasserstoff mit gleichzeitiger Entstehung von Malonsäureester u. Acetakrylsäureester bewirkt, worauf sich letzterer mit noch vorhandenem Natriummalonsäureester vereinigt, wobei sich das Natrium an den β-Kohlenstoff, der Malonsäureesterrest an den α-Kohlenstoff des Acetakrylsäureesters lagert.

Zur Prüfung, ob die Einw. des Natriumacetessigesters auf β-Bromlävulinsäureester in ähnlicher Weise statthat, wiederholte Vf. zunächst die Verss. von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 46), um dann die Einw. von Natriumacetessigester auf Acetakrylsäureester zu studieren. Beide Rkk. lieferten die gleichen Prodd., nämlich einen festen Ester (I. oder II.), $C_{12}H_{20}O_6$ (F. 92°, zarte, weiße Nädelchen aus W.; ll. in A., h. W. etc.; fast unl. in k. W.) und einen flüssigen Ester (rötliches Öl, nicht destillierbar). Beide liefern bei der Verseifung mit mäßig konz. Salzs. unter Verlust von CO_2 eine einbasische Säure von gleicher empirischer Zus. $C_8H_{10}O_3$ und nahezu demselben Schmelzpunkt (F. 93°).

Dieselbe ist eine Anhydroverb. einer Diketocarbonsäure von einer der beiden Formeln (III. oder IV.).

Ob der feste und flüssige Ester verschieden konstituiert oder bloß raumisomer sind, müssen weitere Verss. ergeben. (J. pr. Chem. [2.] **53**. 557—60. 25/6. [Mai.] Crawfordsville. Ind. U. S. A. Wabash College.) WACHTER.

W. Henneberg und **B. Tollens**, L., *Über die Dimethylengluconsäure.* Nach M. SCHULZ und B. TOLLENS (**96**. I. 195) wirkt Formaldehyd auf hydroxylhaltige Verbb. vielfach so ein, daß der Wasserstoff zweier Hydroxyle mit dem Sauerstoff des Formaldehyds W. bildet und der Rest CH_2 an die Stelle der Wasserstoffatome tritt. Vff. dehnten diese Unterss. auf die mehrwertigen SS. der Zuckergruppe aus, u. zwar zunächst auf die Glucons., deren *Calciumsalz* nach KILIANI (s. a. SCHNELLE und TOLLENS) aus amerikanischem, krystallisiertem Stärkezucker (100 g) mittels Brom



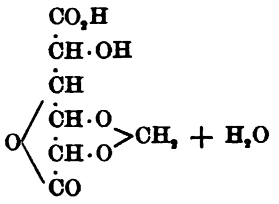
(175 g) und W. (700 g) (zwei Tage, Umschütteln), Verjagen des Br durch Erwärmen und Sättigen mit gefälltem $CaCO_3$ dargestellt wurde. Vff. behandelten das durch wiederholte Fällung mittels A. und Umkrystallisieren aus W. erhaltene reine gluconsaure Calcium (20—50 g) entweder direkt mit Formaldehyd (40%ig) u. Salzs. (38%ig) bei 110° (Glycerinbad, Steigrohr, 1 Stde.), oder es wurde zunächst das Calcium mittels Oxalsäure genau ausgefällt. In beiden Fällen wurde beim Eindampfen der Fll. die *Dimethylengluconsäure* (I. bis V.), $C_8H_{12}O_7$ (F. 220°, feine, glzd. Nädelchen, zwl. in W.; wl. in Ä., A., Chlf.; $[\alpha]_D = +40,7$ bis 41,1°; einbasisch), erhalten.

Da das Carboxyl den Eintritt des Methylens zu erschweren scheint, so ist die Formel I. vielleicht die richtigste. Die Formeln IV. und V. sind auszuschliefsen, wenn man annimmt, dafs nur benachbarte Hydroxyle Methylen aufnehmen. Die Rk. selbst verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_7 + 2CH_2O = C_8H_{12}O_7 + 2H_2O.$$

Salze der *Dimethylengluconsäure*: 1. *Natriumsalz*, $C_8H_{11}O_7Na$ + 1,5 oder $2H_2O$, Nadeln. — 2. *Kaliumsalz*, $C_8H_{11}O_7K + H_2O$, derbe Krystalle. — 3. *Ammoniumsalz*, $C_8H_{11}O_7.NH_4 + 2H_2O$, schöne Krystalle, giebt scheinbar leicht Ammoniak ab. — 4. *Calciumsalz*, $(C_8H_{11}O_7)_2Ca + 4H_2O$, krystallinisch. — 5. *Bariumsalz*, $(C_8H_{11}O_7)_2Ba + 4H_2O$ (Oktaëder, auch amorph). — 6. *Kupfersalz*, $(C_8H_{11}O_7)_2Cu + 2H_2O$, hellblaue, mkr. Nädelchen. — 7. *Zinksalz*, $(C_8H_{11}O_7)_2Zn$ + 3,5 oder $3H_2O$ (mkr. Plättchen). Alle Salze sind ll. in W. (Liebig's Ann. **292**. 31—39. 15/7. [8/4.] Göttingen. Agrik.-chem. Univ.-Lab.) Wachter.

W. Henneberg und **B. Tollens**, *Ll. Über die Monomethylenzuckersäure*. Beim Erhitzen (ca. 110°; 1—2 Stunden; Steigrohr) von saurem zuckersauren Kalium (20 g) mit Formaldehyd (40%ig; 30 g) und Salzs. (D. 1,18; 15 g) resultiert im Gegensatz zu dem Verhalten der Glucons. (s. vorstehende Abhandlung) nicht eine Dimethylen-, sondern eine *Monomethylenzuckersäure* (nebenstehende Formel wahrscheinlich), $C_6H_6(CH_2)O_7 + H_2O$ (F. 176 bis 178°; lufttrocken F. 144—146°; $[\alpha]_D = +117,5°$, also stark rechtsdrehend; Säulen aus W.; l. in 10 Tln. sd. W.; einbasische Laktons.; bei Lsg. der Laktonbindung zweibasisch). Hält man die Laktonbindung in γ-Stellung nicht für erforderlich, so läfst sich auch eine δ-Laktonsäureformel konstruieren, in welcher das Methylen im Mittelpunkte des Moleküls und daher möglichst entfernt von den Carboxylen ist. Die Monomethylenzuckerlaktons. ist sehr beständig gegen Säuren, sehr empfindlich dagegen gegen Alkalien beim Erwärmen, indem beim Kochen mit geringem Überschufs z. B. von Natron, Kali, Kalk, Gelbfärbung u. Auftreten von Caramelgeruch sich zeigt. Das Methylen wird hierbei als Formaldehyd abgespalten.



Salze der *Monomethylenzuckersäure*: 1. *Natriumsalz*, $C_7H_8O_8Na_2 + 2,5H_2O$, seidenglänzende Schüppchen aus A. — 2. *Kaliumsalz*, $C_7H_8O_8K_2 + H_2O$, feine Nadeln aus verd. A.; sll. in W. — 3. *Ammoniumsalz*, $C_7H_8O_8(NH_4)_2 + H_2O$, Nadeln aus W. mittels A. — 4. *Calciumsalz*, $C_7H_8O_8Ca + 4H_2O$, mikr. sechsseitige Täfelchen aus W.; wl. in W. — 5. Strontiumsalz, $C_7H_8O_8Sr + 4H_2O$, mikr. sechsseitige Tafeln; charakteristisch. — 6. *Zinksalz*, $C_7H_8O_8Zn + 3H_2O$, weifse Kryställchen; mikr., langgezogene Plättchen aus viel sd. W. — 7. *Äthylester*, $C_7H_8O_8.C_2H_5$, resp. $C_9H_{12}O_7 + H_2O$ (F. 192—194°, lange, seidenglzde. Nadeln; wl. in W.), verliert bei 100° ein Mol. W.; reagiert sauer, und ist der neutrale Ester der Monomethylenzuckerlaktonsäure. (Liebig's Ann. **292**. 40—53. 15/7. [8/4.] Göttingen. Agrikulturchemisches Univ.-Lab.) Wachter.

W. Henneberg und **B. Tollens**, *LII. Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Weinsäure.* Beim Erhitzen von Weins., Formaldehyd und Salzs. unter Atmosphärendruck wurde stets viel Weins. zurückgewonnen und aus der Mutterlauge nichts Bestimmtes erhalten; dagegen resultierte bei 150° (Rohr) ein Körper von der Zus. $C_5H_6O_6 + 0{,}5\,H_2O$ (F. 138—140°, dreieckige, mikr. Krystalle aus W.; Nadeln aus Ä.) in sehr geringer Menge, welcher vielleicht Monomethylenweinsäure:

$$\begin{array}{c} HO.CO—CHO—CHO—COOH + 0{,}5H_2O \\ \diagdown\;\diagup \\ CH_2 \end{array}$$

war. — Mit Schleims., Glucose und Isosaccharin konnten Vff. mittels Formaldehyd und Salzs. krystallisierende Derivate nicht gewinnen. (LIEBIG's Ann. **292**. 53—55. 15/7. [8/4.] Göttingen. Agric.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Paul C. Freer, *Die Einwirkung von Natrium auf Aldehyd.* Der vom Vf. (**94**. I. 69. 201) geführte Nachweis, daſs Natrium auf Aceton unter Bildung einer Verb. $CH_3.CONa:CH_2$ wirke, macht es wahrscheinlich, daſs auch Aldehyd ein Natriumsalz giebt. In der That wurde durch Behandlung von Aldehyd in ätherischer Lsg. mit Natrium ein krystallinischer Körper erhalten, der indessen wegen seiner groſsen Zersetzlichkeit nicht isoliert werden konnte. Die Bestimmung der Struktur dieser Verb. gelang aber durch die Einw. dieses Körpers auf Benzoylchlorid. Es wurden, als 1,5 g Natrium mit 9,1 g Benzoylchlorid in äth. Lsg. unter Ausschluſs von Sauerstoff mit überschüssigem Aldehyd behandelt wurden, ein krystallinischer Körper und ein Öl gewonnen. Die Krystalle haben F. 86—87°, weiſse Farbe, sind wl. in A., l. in Bzl. und Chlf., unl. in W. und besitzen nach Analyse und Gefrierpunktsbest. der Lsgg. in Bzl. die Formel $C_{13}H_{16}O_4$. Da das Molekulargewicht bei steigender Konzentration nicht zu-, sondern abnimmt, enthält die Verb. keine Hydroxylgruppe. Durch Erhitzen mit W. wird die Verb. in Benzoës., Aldol und Aldehyd zerlegt, durch Dest., auch im Vakuum, wird sie zersetzt. Bei der Dest. entstehen Benzoës., Crotonaldehyd u. Acetaldehyd. Durch die Einw. von Alkalien entsteht aus der Verb. Aldehydharz. Mit Brom reagiert sie nicht in Chlf., ebensowenig mit Permanganat oder Phenylhydrazin. Die krystallisierte Verb. entsteht nur, wenn Natrium und Benzoylchlorid in den theoretischen Mengen, Aldehyd im Überschuſs zugegen sind. Alle Umstände deuten darauf, daſs die Verb. *Aldehydoaldolbenzoat* der Formel

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH_3 \\ C_6H_5.COO—\dot{C}H.CH_2.CH{<}^{O}_{O}{>}CH.CH_3 \end{array}$$

ist. Die Verb. entsteht, indem zunächst Natriumaldehyd gebildet wird, nicht aber, indem durch Natrium der Aldehyd zu Aldol kondensiert wird, dessen Natriumverb. mit Benzoylchlorid reagiert. Gegen letztere Annahme spricht, daſs Natrium mit Aldol nur allmählich unter Bildung eines krystallisierten Natriumaldols reagiert, welches etwas beständiger ist, als Natriumaldehyd. Es erfolgen bei der Einw. von Natriumaldehyd auf Aldehyd und Benzoylchlorid nach einander die Rkk.:

$$CH_2{:}CHONa + HCH_2.CHO = CH_3.CHONa.CH_2.CHO$$
$$CH_3.CHONa.CH_2.CHO + ClCO.C_6H_5 = CH_3.CHO(CO.C_6H_5).CH_2.CHO + NaCl$$
$$CH_3.CHO(CO.C_6H_5).CH_2.CHO + CH_3.CHO$$
$$= CH_3.CHO(CO.C_6H_5).CH_2.CHO_2.CH.CH_3.$$

Das flüssige Prod. der Rk., welches neben den Krystallen entsteht, ist ein dicker Sirup, der sich beim Stehen allmählich unter Ausscheidung von Benzoësäure zersetzt. Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht das bei 166—167° schm. Monobenzoylphenylhydrazin neben öligen Hydrazonen von Aldehyden. Bei der Dest. zersetzt sich das flüssige Prod. der Einw. von Natrium auf Benzoylchlorid u. Aldehyd

unter Ausscheidung von Benzoësäure, etwas Aldehyd, viel Crotonaldehyd und einer geringen Menge eines Körpers, der durch Silberoxyd zu Isocrotonsäure oxydiert wird und demnach wahrscheinlich Isocrotonaldehyd ist. Es ist daher anzunehmen, daſs das fl. Reaktionsprod. Aldolbenzoat ist; dies wurde dadurch wahrscheinlich gemacht, daſs bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Aldol und Natrium in Ä. ein Sirup entsteht, der sich bei der Dest. ganz ebenso verhält, wie das neben dem krystallisierten Aldehydoaldolbenzoat entstandene flüssige Prod. (Amer. Chem. J. **18**. 552—62. Juli. Ann Arbor. Univ. of Michigan.) BODLÄNDER.

Marcel Delépine, *Einwirkung von Wasser auf Formaldehyd. Anwendung dieser Reaktion auf die Rolle, welche diese Verbindung in den Pflanzen spielt.* Zur Darst. einer Lsg. von reinem Formaldehyd erhitzte Vf. gleiche Teile Trioxymethylen u. W. in geschlossenen Röhren auf 130—140°. Es wurde konstatiert, daſs dabei sich ein Gas entwickelte, welches reich an CO_2 war. Die erhaltene Fl. reagierte sauer und hatte einen Geruch nach Methylal und Ameisenäther. Die Rk. erfolgt nach zwei Richtungen. Nach der Gleichung:

$$2CH_2O + H_2O = CH_2O_2 + CH_4O$$

entstehen Ameisens. und Methylalkohol, nach der Gleichung:

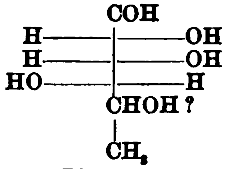
$$3CH_2O + H_2O = CO_2 + 2CH_4O$$

bildet sich CO_2. Der Methylalkohol wurde durch Überführen in Methyljodid nachgewiesen. — Vf. glaubt, daſs die vorstehenden Rkk. auch in der Pflanze erfolgen können, da der Formaldehyd als erstes Assimilationsprodukt des Kohlenstoffes bei chlorophyllhaltigen Pflanzen betrachtet wird. Vorstehende Rkk. machen es erklärlich, warum der Formaldehyd schwer nachzuweisen ist, während Ameisens. und Methylalkohol weit verbreitet sind. — Der Assimilationsvorgang wird teilweise nach der Gleichung:

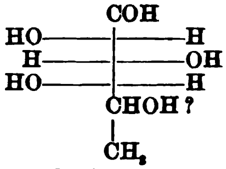
$$3(CO_2 + H_2O) + H_2O = 3CH_2O + H_2O + 3O_2 = CO_2 + 2CH_4O + 3O_2$$

vor sich gehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 120—22. [13/7.*].) HESSE.

E. Fischer u. H. Herborn, *Über Isorhamnose.* Isorhamnose wurde dargestellt durch Erhitzen von Rhamnons. mit Pyridin und Reduzieren der hierbei durch Umlagerung entstandenen Isorhamnons. mit Na-Amalgam. Da nach den früheren Erfahrungen die sterische Umlagerung durch Pyridin bei den einbasischen SS. der Zuckergruppe auf das dem Carboxyl benachbarte asymmetrische C beschränkt ist, so folgt, analog den Beziehungen von Glucose und Rhamnose, für Rhamnose und Isorhamnose die in den folgenden Formeln ausgedrückte Beziehung:



Rhamnose



Isorhamnose.

Entsprechend dieser Konfiguration giebt Isorhamnose mit Phenylhydrazin das gleiche Osazon wie Rhamnose, wird Isorhamnons. durch Oxydation unter Abspaltung des CH_3 zu inaktiver Xylotrioxyglutarsäure.

Zur Darst. der Rhamnons. wurden 500 g Rhamnose, gel. in 3 l warmem W., bei 20° mit 1 kg Br versetzt u. nach erfolgter Lsg. des Br drei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Durch Kochen der Fl. unter heftiger Bewegung derselben

wird Br möglichst schnell entfernt, um Veränderungen der Rhamnons. durch HBr möglichst zu vermeiden. Die erkaltete Fl. wird mit der auf die vorhandene, titrimetrisch ermittelte Menge HBr berechnete Menge $PbCO_3$ versetzt, das Filtrat mit H_2S gefällt, nach dem Wegkochen des H_2S bis zu völliger Entfernung von HBr mit Ag_2O geschüttelt, durch Kochen mit Tierkohle nun von etwas gel. Ag befreit und entfärbt u. schliefslich bei 15 mm Druck eingedampft. Rhamnolakton scheidet sich ab. Die aus der Mutterlauge erfolgende Krystallisation wird auf Thonteller zur Entfernung von anhaftendem Sirup aufgestrichen. Zur völligen Reinigung wird das Lakton aus h. Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 80%. *Rhamnolakton* ist in k. Aceton wl., bei 20° zu 3,85%. Das Brucinsalz der S., erhalten durch ½-stündiges Kochen der konz. wss. Laktonlsg. mit Brucin, Abdampfen der Fl. zum Sirup und Waschen der erstarrten M. mit A. zur Entfernung von Brucin, krystallisiert viel leichter, als die Metallsalze der S., l. in 3 Tln. k. A., aus dieser Lsg. in farblosen, oft strahlenförmig verwachsenen Nadeln abgeschieden, sintert bei 120°, F. 126°.

Isorhamnonsäure, erhalten durch Erhitzen von 200 g Rhamnolakton, gel. in 1 l W. mit 170 g Pyridin im Autoklaven 3 Stdn. im Ölbad auf 150—155°, Kochen mit kleinem, in h. W. gel. Überschufs von $Ba(OH)_2$ bis zum Verschwinden des Pyridins, genaues Ausfällen des Ba mit H_2SO_4, Entfärben mit Tierkohle, Eindampfen zum Sirup, Trennung des Sirups nach der erfolgenden Krystallisierung (Rhamnons.) durch Auslaugen mit Aceton, Eindampfen dieser Lsg., Auslaugen des Sirups von der zweiten Krystallisation wie oben, und Wiederholung der Operation, bis ein nicht mehr Krystalle liefernder Sirup erhalten. Derselbe wird in das Brucinsalz überführt, die Krystallm. wie oben mit k. A. von Brucin befreit u. zur Entfernung der Rhamnonsäureverb. mit 1—3 Tln. absolutem A. zweimal ausgekocht. Es hinterbleibt so das reine *Brucinsalz* der *Isorhamnonsäure*, F. 165° (aus 200 g Rhamnonlakton 165 g). Diese Verb., in das Ba-Salz übergeführt, mit A. von Brucin gereinigt, mit H_2SO_4 zerlegt, gab eingedampft einen Sirup aus Isos. u. ihrem Lakton. Das *Isorhamnolakton*, mit Essigäther ausgezogen, krystallisiert aus der konz. Lsg. in fast farbl. Krystallen, sintert beim Erhitzen, F. 150—152° (korr. 152—154°), wird bei 190—200° braun, ll. in W., in wss. Lsg. bald teilweise in S. verwandelt, $[\alpha]_D^{20°} = -62,02°$ (nach 24 Stdn. $-5,21°$); ll. in h. Methylalkohol, beim Kochen der Lsg. tritt leicht Esterbildung ein, analog verhält es sich zu Methylalkohol; weniger l. in Aceton, Essigäther, fast unl. in Ä. Phenylhydrazid der Isorhamnons., feine, biegsame Nadeln, sintert bei 148°, F. 152°, ll. in W., swl. in Aceton. Die Oxydation der S. zu Xylotrioxyglutars. vollzieht sich am besten bei Anwendung von 16 g HNO_3, D. 1,20 auf 4 g Lakton.

Isorhamnose wurde nur als süfs schmeckender Sirup erhalten, ll. in W., A., dreht in wss. Lsg. stark links ($[\alpha]_D > -30°$), giebt ein ll., schwer krystallisierendes Phenylhydrazon. *Isorhamnoseäthylmerkaptal*, $C_6H_{12}O_4(SC_2H_5)_2$, farblose, feine Nadeln, F. 97—98°, bei stärkerem Erhitzen in kleiner Menge destillierend, zum Teil unter Verbreitung eines Geruches nach gebratenen Zwiebeln zers., weit leichter l. in W. als die Merkaptale anderer Zucker, ll. in A., wl. in Ä. (etwa 1%), swl. in PAe.; erhalten durch Lösen von Isorhamnose in 2 Tln. HCl, D. 1,19, Zugeben von 1 Tl. Äthylmerkaptan, 1—2-stünd. Schütteln und Verdunsten der Fl. an der Luft. Isorhamnose, mit verd. HCl gekocht, giebt δ-Methylfurfurol, mit HCN kombiniert, liefert sie wahrscheinlich zwei Carbonss., von welchen eine ein Phenylhydrazid, ll. in W., wl. in k. A., bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1961—67. 27/7. [13/7.*].) SCHMITZ-D.

E. Charon, *Reduktion des Crotonaldehyds.* Die Reduktion wurde durch Zusatz einer 10%igen Lsg. des Aldehyds zu einem frisch bereiteten Zink-Kupferpaar und Versetzen mit Eg. bewirkt. Nach eintägigem Stehen ist der Geruch nach Crotonaldehyd vollkommen verschwunden. Nach dem Filtrieren wird die Fl. mit Ä. erschöpft und die erhaltenen Reaktionsprodd. durch mehrfaches Fraktionieren zunächst

über, freiem Feuer, dann im Vakuum zerlegt. Es wurden zwei Körper isoliert, eine Verb. von der Formel $CH_3-CH=CH.CH_2OH$, D⁰. 0,8726, K. 122—123°, und eine Verb. $CH_3-CH=CH-CHOH-CHOH-CH=CH.CH_3$, D⁰. 0,9833, K_9. 120—122°, an der Luft rasch gelb werdend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 123—25. [13/7.*] Sorbonne. Lab. von Friedel.) Hesse.

O. Künnmann und **A. Hilger**, *Zur Chemie des Honigs.* Die Angaben der Litteratur über die dextrinartigen Körper rechtsdrehender Bienenhonige, sowie über die Vergärbarkeit des Honigs durch Hefen gehen weit auseinander. Zur Klärung dieser Widersprüche haben Vff. eingehende Unterss. mit Reinhefen angestellt u. die chemische Natur des Dextrins festzustellen gesucht.

A. Gärungsversuche. In allen linksdrehenden Honigen sind Dextrine nur in Spuren vorhanden, in allen rechtsdrehenden Waldhonigen dagegen in gröfseren Mengen, welche zu der Rechtsdrehung im direkten Verhältnisse stehen. Wendet man daher bei ersterer grofse Mengen Hefe an, so wird leicht ein inaktiver Gärrückstand erhalten. Schon v. Raumer u. Mader hatten gezeigt, dafs Prefshefe stärker auf das Honigdextrin einwirkt, als Bierhefe, woraus sich erklärt, dafs Sieben, welcher Prefshefe verwendete, bei reinen Honigen stets inaktive Gärrückstände erhielt u. alle rechtsdrehende Gärrückstände liefernden Honige als verfälscht ansah. Um einen exakten Mafsstab für die Vergärungsenergie verschiedener Hefen zu gewinnen, gingen Vff. bei den einzelnen Verss. von genau bestimmten Mengen eines Dextrins aus, welches aus rechtsdrehenden Honigen sehr sorgfältig isoliert worden war. Das bei 100° bis zur Konstanz getrocknete Dextrin wurde zu Normalgärlsgg. verwandt, die alle für die Gärung mafsgebenden Körper des Naturhonigs in dem natürlichen Verhältnis enthielten; nur der Dextringehalt wurde ziemlich hoch genommen, um auch bei energischer wirkenden Hefen ausreichende Quanten zu haben. Diese künstlichen Gärlsgg. bestanden aus: 1,0 Honigdextrin, 5,5 Lävulose, 4,5 Dextrose, ferner einer konz., filtrierten Abkochung aus 10,0 fester Bierhefe; durch Wasserzusatz wurde dann auf 100 ccm aufgefüllt. Die Hefeabkochung sollte eine glattere Vergärung bewirken. Die Gärung wurde in Kolben ausgeführt, die mit 150 ccm Lsg. und 10,0 Hefe beschickt wurden. Die Bierhefen waren stets durch gelindes Pressen in Koliertüchern in einen sehr festen Brei verwandelt. Als Kolbenverschlufs dienten Wattebäuschchen; die Gärtemperatur betrug 25°, die Gärdauer 140 Stdn. — 1. Versuche mit Bierhefen. Mit W. von Würze völlig befreite Bierhefen aus drei Brauereien lieferten schwach rechtsdrehende Gärrückstände. — 2. Versuche mit Prefshefen. Beide Hefen verschiedenen Ursprungs lieferten inaktive Gärrückstände. Prefshefen sind keine reinen Einzelhefenrassen und enthalten stets Spaltpilze. Eine durch wiederholte Reinkultur aus Prefshefe gezüchtete Hefenspezies, welche frei von allen Spaltpilzen war, zeigte eine weit geringere Gärungsenergie u. ergab einen deutlich rechtsdrehenden Gärrückstand. Schon hieraus geht zur Genüge hervor, dafs die bisherige Arbeitsmethode ungenaue Resultate liefern konnte, u. dafs es unbedingt erforderlich ist, alles zur Gärung erforderliche Material zu sterilisieren, während der Gärung alle Infektion abzuhalten und endlich mit gut charakterisierten, leicht kontrollierbaren Hefereinkuluren zu vergären. Unter diesen scharfen Versuchsbedingungen wurde von den Vff. in der Folge stets gearbeitet. Weinhefen waren nicht im stande, das Honigdextrin zu vergären; innerhalb einer Gärdauer von 16—20 Tagen wurden vielmehr nur 8,7—13,1% des Dextrins vergoren. Bierhefen zeigten zwar eine höhere Vergärungsenergie, als Weinhefe, das Honigdextrin wurde jedoch nur von der aus Afrika eingeführten Saccharomyces-Pombe so gut wie vollständig vergoren, während bei den übrigen der Vergärungsgrad zwischen rund 40 und 25% schwankte. Es ergab sich ferner, dafs es erst durch eine längere Gärdauer möglich ist, die letzten Anteile des Invertzuckers zu vergären. Endlich erwähnen Vff. noch, dafs bei vielen

Gärlsgg. nach der Osazonprobe sich aus dem erkalteten Filtrat von dem Glykosazon eine flockige, gelbe M. abschied, die aber ihrer geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte.

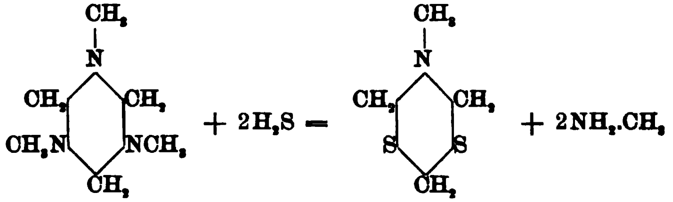
B. *Das Honigdextrin.* (Die die Polarisationsebene nach rechts ablenkenden Bestandteile gewisser Honigsorten.) Da es nicht ratsam erschien, gröfsere Mengen des Honigdextrins aus rechtsdrehenden Honigen durch Vergärung oder durch Dialyse abzuscheiden, so wurde der Weg der wiederholten Alkoholfällung eingeschlagen. Nach der siebenten oder achten Fällung zeigte die Phenylhydrazinprobe nur noch Spuren Glykosazons. Der in 2 Tln. Wasser gel. Körper wurde dann einer mehrstündigen Dialyse unterworfen, die im Dialysator zurückbleibende Lsg. in vacuo wieder auf das ursprüngliche Volum eingeengt, durch Ä.-A. ausgefällt u. der Nd. getrocknet. Man erhielt ein schneeweifses, fast geschmackloses, amorphes, in W. ll. Pulver, das nicht mehr so hygroskopisch war, als vor dem Trocknen im Trockenschrank vor der Dialyse. Aschengehalt 0,3—0,5%. Die wss. Lsg. war neutral und reduzierte FEHLING'sche Lsg. beim Sd. Wurde das hierbei erhaltene Filtrat mit HCl invertiert, so reduzierte dasselbe wiederum FEHLING'sche Lsg. ziemlich stark, und das Drehungsvermögen sank ungefähr auf die Hälfte herab. Aus der neutralisierten invertierten Lsg. wurden durch Phenylhydrazin grofse Mengen Glykosazon erhalten. Verd. KJ-J-Lsg. färbt die Lösung nicht, wonach nur auf Achroodextrin mit höchstens minimalen Mengen Erythrodextrin zu schliefsen war; durch Fraktionierung mit 75%ig. Alkohol war kein Erythrodextrin nachzuweisen. — Zum vorläufigen Nachweise eines Disaccharids versuchten die Vff. die Phenylhydrazinprobe. Es entstand ein Osazon vom F. 145 bis 147°; Gasentwicklung erst bei 178°. Isomaltosazon zeigt F. 153—155°. Da jedoch von OST, BROWER und MORRIS und JALOWETZ gezeigt wurde, dafs bei der Phenylhydrazinprobe aus Maltose bei Ggw. von Dextrin kein reines Maltosazon zu erhalten sei, so wiederholten Vff. OST's Verss. und fanden, dafs je nach den Mengenverhältnissen zwischen Dextrin und Maltose ganz verschiedene Osazone erhalten wurden, deren FF. zwischen 145 und 175° lagen. Nachdem sich so die Phenylhydrazinprobe als ungeeignet erwiesen hatte zur Erkennung des Disaccharids, wurde das Honigdextrin nach der Fraktionierungsmethode von LINTNER und DÜLL behandelt. Zunächst wurden die 20%ig. Lsgg. mehrmals mit 90%ig. A. fraktioniert und dieses Fraktionieren so lange mit 85%ig. A. wiederholt, bis Rm = 18. Das Reduktionsvermögen (Rm) bezieht sich auf Maltose, das als 100 angenommen wurde. Endlich wurde noch einige Male in 10%ig. Lösung mit 80%ig. A. fraktioniert, bis durch die Phenylhydrazinprobe nach dem Erkalten kein Osazon mehr abgeschieden wurde. Das erlangte aschereiche Dextrin wurde dialysiert, bis es aschefrei war, die auf der Membran verbliebene Lsg. in vacuo verdampft, in 2 Tln. W. gel. und durch Ätheralkohol gefällt. Bei nochmaliger Fällung in 10%ig. Lsg. mit 80%ig. A. zeigten gel. und ungel. dieselbe Drehung $[\alpha]_D = +191°$ u. Rm = 10. Das Dextrin ist sonach identisch mit dem von LINTNER isolierten *diastatischen Achroodextrin* und dem Achroodextrin aus Bierwürze von MITTELMEIER. Es liefs sich nicht kryst. erhalten und ergab nach der Gefriermethode das Molekulargewicht 1926, entsprechend der Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_6H_2O$ = 1962.

Isolierung des Disaccharids. Alle nicht höher als +145° drehenden Fraktionen von der Darst. des Dextrins her wurden vereinigt und in vacuo verdampft. Schliefslich wurden alle Lsgg. mit rund +140—145° Drehung vereinigt u. in 20%ig. Lsg. mit 90%ig. A. gefällt u. so endlich ein Körper mit +140,8° Drehung erhalten. Dieser wurde in 30%ig. Lsg. in Methylalkohol gel. und durch allmählichen Zusatz von absol. A. weiter getrennt. Die Drehung betrug dann +140°. Durch dreimal wiederholtes Dialysieren, wobei abgebrochen wurde, wenn $^4/_5$ der Substanz die Membran passiert hatten, sank die Drehung des Dialysats auf +139°, während die Membranrückstände eine Drehung von +159° zeigten. Das Dialysat ergab ein Osazon,

hellgelbe, zu Warzen vereinigte Nädelchen, das auf Thon über H_2SO_4 lufttrocken geworden bei einer Lsg. von 0,32 g in 100 ccm absol. A. ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +54^0$ und nach einstündigem Trocknen bei 100° den F. 184—186° zeigte. Wenn auch Maltosazon $[\alpha]_D = +61^0$ und F. 202—206° zeigt, so ist das Disaccharid des Honigdextrins doch höchstwahrscheinlich *Maltose.*

Zur Anwendung der Dialyse bei der Scheidung des Dextrins von Maltose. Bei der Abscheidung des Achroodextrins aus rechtsdrehenden Honigen mittels Dialyse ist zu berücksichtigen, dafs auch nach längerem Dialysieren ein maltosehaltiges Achroodextrin auf der Membran zurückbleibt ($[\alpha]_D = +187,5^0$; Rm = 15,9) und das Dialysat ($[\alpha]_D = +161^0$) geringe Mengen Achroodextrin enthält. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3.** 211—26. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HEFELMANN.

Marcel Delépine, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Trimethyltrimethylentriamin.* Beim Einleiten von H_2S in Trimethyltrimethylentriamin bilden sich zwei Schichten, die untere wird bald krystallinisch, hat einen unangenehmen Geruch; die obere hat einen gleichzeitig an NH_3 und H_2S erinnernden Geruch, ist sehr flüchtig und zeigt auch manchmal beginnende Krystallisation. Während die untere Schicht in W. unl. ist, löst die obere sich sehr leicht. Dieselbe ist Methylaminschwefelwasserstoff. — Die feste M. ist ll. in A., woraus sie in schönen Krystallen, F. 68°, erhalten wird. Diese Verb. ist mit dem *Methylthioformaldin* (WOHL) identisch, denn sie bildet ein Jodmethylat, F. 163°. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



Das durch die Substitution entstehende Methylamin verbindet sich mit H_2S. Die obige Formel nimmt auch WOHL für das Methylthioformaldin an. Diese Verb. bildet das Übergangsglied zwischen obiger Base u. dem Trithiotrimethylen. — Die bei dieser Rk. erwartete Bildung eines Methylaminomethanthiols findet nicht statt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15.** 889—91. 20/7.) HESSE.

Marcel Delépine, *Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Trimethyltrimethylentriamin.* I. *Dimethylformocarbothialdin*, $C_5H_{10}N_2S_2$, entsteht beim Vermischen von CS_2 mit Trimethyltrimethylentriamin unter Erhitzen der Mischung, so dafs CS_2 sich verflüchtigt. Aus A. umkrystallisiert, erhält man die Verb. in weifsen Nadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind, F. 96°, ll. in w. A. Diese Verb., welcher Vf. die Formel $CS_2(CH_2{=}N.CH_3)_2$ zuschreibt, zeigt die Eigenschaften der Carbothialdine; mit HCl entsteht CS_2 und Formaldehyd, in Gegenwart von A. Methylenäther $CH_2(OC_2H_5)_2$, während aus der salzsauren Lsg. ein Chlorhydrat isoliert wird, welches ein kryst. Pikrat, F. 203—205°, bildet (Methylaminpikrat hat F. 207°). $KMnO_4$ giebt mit dem Prod. Carbylamingeruch, bei weiterer Einw. entsteht die theoretische Menge H_2SO_4. Diese Rkk. sind denjenigen der Carbothialdine analog. — *Einwirkung von Jodmethyl in Gegenwart von Alkohol auf Dimethylformocarbothialdin.* Bei dieser Rk. bildet sich nach der Gleichung:

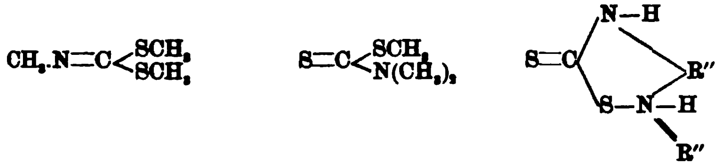
$$CS_2(CH_2{=}N.CH_3)_2 + 2CH_3J + 4C_2H_5OH =$$
$$C_4H_9NS_2.HJ + CH_3.NH_2.HJ + 2CH_2(OC_2H_5)_2$$

ein in W. ll. Jodhydrat der Base $C_4H_9NS_2$, F. 142°. Methylaminjodhydrat wurde in den Mutterlaugen nachgewiesen.

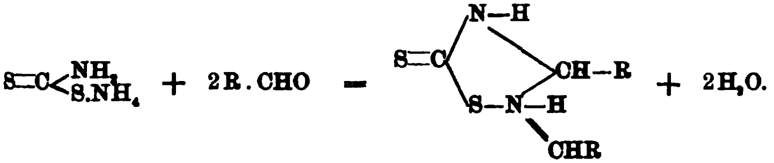
II. *Dimethylmethylimidothiocarbonat* (I.) wurde aus obigem Jodhydrat als schwere Fl., K. 192°, erhalten. — Chloroplatinat, $(C_4H_9NS_2.HCl)_2.PtCl_4$, kryst. Nd. — Chloromerkurat, weifser Nd., F. 153—154°. — Vf. begründet eingehender, dafs der obigen Verb. nicht die Formel II. zukommen kann, da bei der Spaltung mit HCl nur CO_2, H_2S, Merkaptan und Monomethylamin gebildet wurden. Möglicherweise reagiert die Verb. unter zwei tautomeren Formen.

III. *Konstitution der Carbothialdine.* Mit der MULDER'schen Formel kann die Existenz einer disubstituierten Verb. nicht erklärt werden, die Formel III. erklärt die Bildung von disubstituierten Verbb. besser.

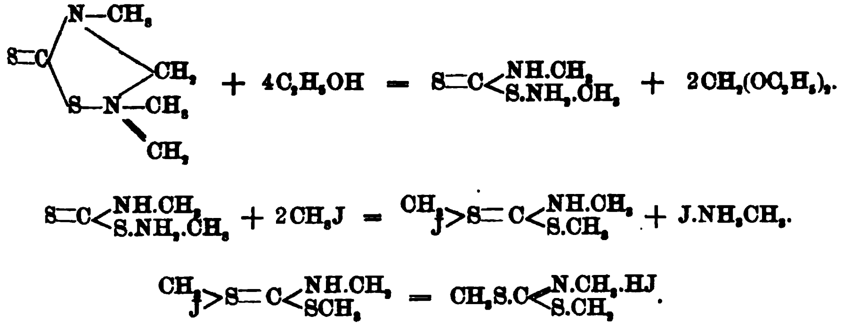
I. II. III.



Mit Hilfe derselben kann die Synthese von Carbothialdinen mittels Einw. eines Aldehyds auf Ammoniumsulfocarbamat folgendermafsen erklärt werden:



Die gewöhnliche Synthese, Einw. von CS_2 auf Aldehydammoniak, ist ebenso leicht zu erklären. — Die Einw. von Jodmethyl in Ggw. von A. auf Dimethylformocarbothialdin (s. o.) wäre folgendermafsen zu formulieren:



Die Unters. soll vervollständigt und verallgemeinert werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 15. 891—99. 20/7.) HESSE.

Marcel Delépine, *Über Diäthylformocarbothialdin.* Bei Anwendung von $CH_2{=}N.C_2H_5$ oder besser des Trikondensationsprod. $(CH_2{=}N.C_2H_5)_3$ bei der in vorstehender Arbeit dargelegten Rk. an Stelle des Trimethyltrimethylentriamins erhält man das homologe *Diäthylformocarbothialdin*, $CS_2(C_2H_5.N{=}CH_2)_2$, weifse Krystalle, F. 75°, reagiert weniger gut mit CH_3J. Es wurde ein wenig eines Körpers, wahr-

scheinlich $C_2H_5.N=C<^{SCH_3}_{SCH_3}$, K. über 200°, erhalten. (Bull. Soc. Chim. Pa
15. 899—900. 20/7.) H

Arthur Lachman, *Die Konstitution der Säureamide.* Eine Übersicht ü
Reaktionen der Säureamide führt den Vf. zu der Annahme, dafs den Säure
weder immer die Formel $R.C<^{O}_{NH_2}$, noch immer die Formel $R.C<^{OH}_{NH}$ zuk
noch dafs sie tautomer sind, sondern dafs ein Teil der Säureamide bestän
erste, ein Teil die zweite Struktur besitzt. WALLACH hat gefunden, dafs Oxam
bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid in das entsprechende Amidchlorid
geht, und dafs aus diesem unter Abspaltung von HCl Imidchloride und Nitril
stehen. Daraus folgerte WALLACH, dafs in allen Fällen die Einw. von Phosphor
chlorid auf Säureamide diesen Verlauf nehmen. In Wirklichkeit geben aber Acet
Mono-, Di- und Trichloracetamid und Benzamid bei Behandlung mit Phosphor
chlorid kein Zwischenprod., sondern spalten unmittelbar Salzsäure ab. Sie rea
demnach so, dafs man annehmen mufs, dafs sie Hydroxylgruppen enthalten, wä
dem Oxamäthan die eigentliche Amidoformel zukommt. Auch gegen Säurech
zeigt sich ein Unterschied zwischen Oxamäthan, Harnstoff und Urethan eine
Acetamid und Benzamid andererseits. Letztere Verbb., welche Hydroxylgr
enthalten, bilden mit Acetylchlorid keine Acetylderivate u. mit Benzoylchlorid k
Benzoylderivate, sondern erleiden nur Wasserverlust. Dagegen werden Harn
Urethan u. Oxamäthan in die Acetyl- oder Benzoylderivate übergeführt. Es w
Verss. gemacht, die Natur der Säureamide experimentell aufzuklären. Benz
wird durch Phosphortrichlorid in Benzonitril übergeführt. Diese Überführung k
nicht über das Amidchlorid erfolgt sein, sondern nur über das Imidchlorid. D
W. entziehend kann das Phosphortrichlorid nicht wirken, weil Oxamäthan, das d
andere W. entziehende Substanzen leicht in ein Nitril verwandelt wird, d
Phosphortrichlorid nicht angegriffen wird. Benzamid wird durch Phosphorp
chlorid und Phosphortrichlorid in gleicher Weise angegriffen, und das ist n
deuten, wenn man in demselben eine Hydroxylgruppe annimmt. Verss., den S
stoff der Säurechloride durch Einw. von Hydroxylamin oder alkoh. HCl anzugr
den Stickstoff durch Behandlung mit salpetriger S. u. Jodäthyl, die etwaige D
bindung durch Cyanwasserstoff oder Unterchlorigsäureäther blieben ergebnisl
dafs es nicht möglich war, weiteres experimentelles Material zur Entscheidung
die Natur der Säureamide beizutragen. (Amer. Chem. J. **18**. 600—8. Juli. A
Arbor. Univ. of Michigan.) BODLÄND

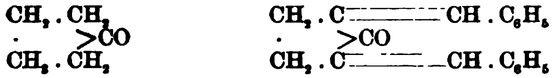
Roland Scholl, *Zur Darstellung des Bromcyans, sowie des Mono- und Di-nitromethans.* Vf. verbessert die bisher bekannten Darstellungsmethoden. *Brom*
wird dargestellt wie folgt: Statt Brom in Cyankaliumlsg. einzutragen, wird eine
von 65 g (96—98%igem) KCN in 120 g W. unter Eiskühlung in 150 g Brom tro
weise unter Schütteln eingetragen. Gegen Ende der Rk. scheiden sich Krystalle
wahrscheinlich eine Doppelverb. vom Bromcyan u. KBr. Die ganze Reaktionsm
wird aus einem Wasserbade von 65—70° destilliert. Ausbeute 90%. — Die Br
nitromethane entstehen am besten bei Ausschlufs von W. — Natriumnitrom
dargestellt aus 10 g Nitromethan in 50 g absol. A. und 3,5 g Natrium in 70 g a
A., mit Ä. gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet, wird in eine Lsg.
22 g Brom in 100 g CS_2 eingetragen. Das Prod. wird durch W. vom NaBr, d
SO_2 vom Brom befreit, die CS_2-Lsg. abgehoben u. destilliert. So erhält man *M
bromnitromethan*, K_{715}. 146°. Wird die alkoh. Lsg. der letzteren Verb. durch al
Lsg. von Natriumäthylat gefällt, so erhält man ein explosives Natriumsalz dessel
welches, mit Ä. gewaschen, getrocknet u. in eine Lsg. von Brom in CS_2 eingetr

Dibromnitromethan, K_{12}. 58,5—60°, liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**. 1822—25. 27/7. [4/7.] Karlsruhe. Chem. Lab. d. techn. Hochsch.) FROMM.

Raoult Varet, *Untersuchungen über die Doppelcyanide.* Vf. hat seine Unterss. über Quecksilbercyanide (vgl. **96**. I. 239. 1155) auf Nickel- und Silberverbb. ausgedehnt. Aus seinen Resultaten folgert er, daſs die von den Metallcyaniden durch Vereinigung mit den Alkali- und Erdalkalicyaniden gebildeten Doppelsalze dieselbe Bildungswärme im gelösten Zustand besitzen, wenn man dieselbe Gruppe der Salze in Betracht zieht. Diese Doppelsalze werden durch Dialyse nicht dissociiert. Man kann sie als Derivate komplexer SS. betrachten, welche im freien Zustand nicht oder wenig beständig sind, wie die Silbercyanwasserstoffsäure. Die verschiedenen Doppelcyanide unterscheiden sich von einander weniger durch den Unterschied ihrer molekularen Anordnung, als durch eine mehr oder weniger groſse Beständigkeit. — Die von BERTHELOT über die Doppelsalze entwickelten Ansichten werden durch die Resultate des Vfs. bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 118—19. [13/7.*].) HESSE.

D. Vorländer und **K. Hobohm**, *Über die Kondensation von Ketopentamethylen mit Aldehyden* (vgl. S. 94). *Dibenzalketopentamethylen*, $C_{19}H_{16}O$ (II), entsteht aus 1 Mol. *Ketopentamethylen* (I) *(Adipinketon)* und 2 Mol. C_6H_5CHO in 50%ig. A. bei Ggw. von Alkali, gelbe Nadeln, F. 189°, ll. in Chlf., Eg., Bzl., l. in Ä. u. wl. in A.:

I. II.



Die Verb. wird mit Zn und Eg. zu Dibenzylketopentamethylen (?) reduziert; sie giebt mit Br ein *Tetrabromid*, $C_{19}H_{16}OBr_4$, F. 175° (Zers.), welches sich durch Kochen mit Antimonpulver (10 fach. M.) in absol. A. in die ursprüngliche Verb. zurückverwandelt. *Monobenzalketopentamethylen*, $C_{12}H_{12}O$, bildet sich neben der Dibenzalverb. bei Anwendung von überschüss. Ketopentamethylen in geringerer Menge, farblose Krystalle (nach längerem Stehen des Rohöles in der Kälte), F. 68°. *Dianisalketopentamethylen*, $C_{21}H_{20}O_3$, gelbe Tafeln, F. 212°. *Dicinnamalketopentamethylen*, F. 215 bis 218°. *Difurfuralketopentamethylen (Pyroxanthin)*, $C_{15}H_{12}O_3$, aus Furfurol und Adipinketon, F. 162°, orangegelbe Nadeln; *Dibrompyroxanthintetrabromid*, F. ca. 150° (Zers.), farblose Nadeln, geht beim Kochen mit Phenol oder in alkoh. Lsg. mit Zn oder Sb in Dibrompyroxanthin, F. 180° (Zers.), über. — *Difurfuralketohexamethylen*, aus Furfurol u. Ketohexamethylen *(Pimelinketon)*, gelbe Nadeln, F. 144°. *Dibenzylketohexamethylen*, F. 118°.

Nachweis von Ketonen mit Benzaldehyd. Mit Hilfe der Dibenzalverbb. lassen sich Adipinketon in den Prodd. der trockenen Holzdestillation und Spuren von Aceton im CH_3OH nachweisen (30 ccm CH_3OH, 30 ccm H_2O, 1—3 Tropfen C_6H_5CHO und 3 ccm 10% ig. NaOH 24 Stdn. stehen lassen). In wss.-alkoh. Lsg. geben mit Benzaldehyd und NaOH ölige oder harzige Fällungen: Methyläthyl-, Methylpropyl-(isopropyl), Diäthyl-, Dipropyl-, Dibenzylketon, Mesityloxyd, Allylaceton, Pinakolin etc. Aus den unter 100° sd. Anteilen gewisser Acetonöle entsteht so ein weiſser Körper, F. 233°. — *Dumasin* aus Acetonöl ist wahrscheinlich identisch mit Adipinketon, welches im Acetonöl vorkommt und wahrscheinlich durch Zers. von Adipins. bei der Holzdestillation entsteht. Beim Durchleiten von reinem Aceton durch ein rotglühendes Rohr bildet sich kein Adipinketon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1836—41. 27/7. [8/7.] Halle, chem. Univ.-Inst.) V. SODEN.

Friedrich Stolz, *Über das Formopyrin von Marcourt.* Das *Formopyrin* (vgl. **96**. I. 1208) ist nach Analysen, Molekulargewichtsbestimmung und Krystallmessung

identisch mit dem *Methylendiantipyrin* von PELLIZZARI. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1826—28. 27/7. [4/7.*] Höchst a. M. Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS u. BRÜNING.)
FROMM.

W. Vaubel, *Der Benzolkern.* VII. 1. Über die Abspaltung von CO_2 bei der Red. verschiedener Nitro- und Dinitrobenzolcarbonsäuren. Die drei NitrobenzoësS. werden mittels Sn und HCl zu den entsprechenden Amidobenzoëss. reduziert, die Dinitrobenzoëss. dagegen geben teils Diaminobenzoës., teils unter Abspaltung von CO_2 das betr. Diamin. Zu den letzteren Dinitrobenzoëss. gehören die Verbb. COOH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 und 1 : 2 : 6. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Nitro- und Dinitrophtalss. beobachtet. Hieraus ergeben sich folgende Regeln:

a. Eine Abspaltung der Carboxylgruppe, bezw. ein Ersatz durch Wasserstoff findet nicht statt, wenn sich eine Nitro- oder Carboxylgruppe in m-Stellung zu derselben befindet, wobei jedoch der schützende m-Substituent zur anziehenden Nitro- bezw. Aminogruppe in p-Stellung stehen mufs.

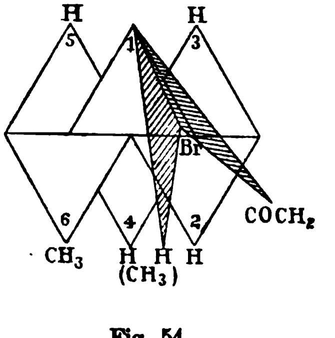


Fig. 54.

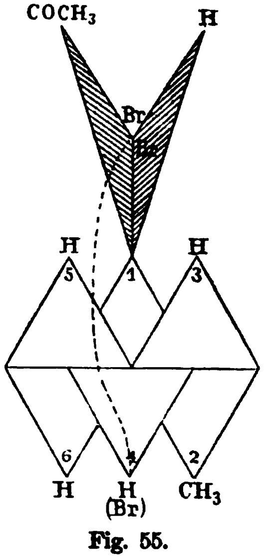
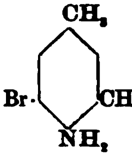


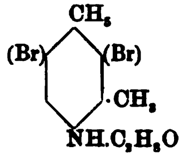
Fig. 55.

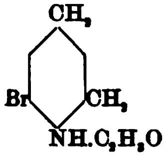
b. Ist dies nicht der Fall, so findet eine Abspaltung nur dann statt, wenn sich zwei negative Gruppen (COOH und NO_2) in den o-Stellungen oder in o und p zur Carboxylgruppe befinden.

Die erste Regel wird durch die Benzolkonfiguration des Vfs. ungezwungen erklärt. Durch COOH- und NO_2- der durch zwei COOH in m-Stellung wird der Haftpunkt des Kohlenstoffes des zu ersetzenden Carboxyls der Einw. des Wasserstoffes entzogen. In betreff der zweiten Regel bezieht sich Vf. auf das über V. MEYER's Estergesetz Gesagte (96. I. 363). Durch die Anziehung der Carboxylgruppe durch die entsprechenden Substituenten in o-Stellung ist die erstere in ihrer Bewegung beschränkt, und somit die Haftstelle viel leichter dem Einflufs des naszierenden Wasserstoffes ausgesetzt. Die Dinitross. mit o- und p- besetzter Stelle zeigen eine zurückhaltende Wirkung der p-ständigen Gruppe auf das Carboxyl (Ausnahme von dem V. MEYERschen Estergesetz). Eine Abspaltung von CO_2 findet nicht statt bei der Dinitro-α-toluylsäure, CH_3COOH, NO_2, NO_2, 1, 2, 4, und ferner sobald bei den Dinitrobenzoëss. eine NO_2-Gruppe durch CH_3 ersetzt ist.

2. Die Bromverbindungen des asymm. m-Xylidins. Das aus m-Xylidin durch direkte Bromierung erhaltene Monobromid (F. 45°) hat die Konstitution I, während bei dem aus Acetxylidin gewonnenen Monobromid (F. 95—96°) das Brom in m-Stellung zur Aminogruppe getreten ist, — ein Verhalten, welches eine Bestätigung für die vom Vf. gegebene Konfiguration des Benzolkernes ist. Die Bromierung der Base bedarf keiner Erklärung. Hinsichtlich der Bromierung der Acetverb. sei zunächst bemerkt, daſs Vf. dieselbe bei dem Acet-o-toluidin nicht, wie früher angegeben, nach Fig. 54, sondern nach Fig. 55 vor sich gehend annimmt.

I.


II.


III.


Das Bromatom wird durch die Aminogruppe in der Richtung nach dem Beschauer zu bewegt und gelangt so zu dem p-ständigem Kohlenstoffatom. In entsprechender Weise ist das über die Bromierung der Dialkylaniline Gesagte (**93**. II. 917) zu ändern.

Für das Acet-m-xylidin ist eine Bewegung weder nach Fig. 54 noch nach Fig. 55 anzunehmen, und bleibt dem Brom nur noch eine der m-Stellungen, in welche es sich auch begiebt.

Den Eintritt eines Substituenten in die p-Stellung vor dem in die o-Stellung denkt sich Vf. nach Fig. 55 verlaufend, indem das die o- und p-Substitutenten hervorrufende Atom oder Radikal auch nach der Substitution in derselben Weise hin und her zu schwingen vermag.

Die äuſserst schwierige Verseifung des Monobromacetylxylids (II.) ist in der hindernden Wirkung des m-ständigen Bromatoms begründet; um so leichter verseift sich dagegen die Vb. (III.)

Bei Einführung der Nitrogruppe findet anscheinend eine stärkere Seitwärtsbewegung des Acetyls (s. Fig. 1) statt, als bei der Bromierung, da bei Nitrierung von Acetxylid (Nölting und Grevingk) $CH_3.CH_3.NH_2.NO_2$ 1.3.4.5 neben wenig 1.3.4.6 entsteht. Vf. weist darauf hin, daſs das Atomgewicht des Broms fast doppelt so groſs ist, als das Gewicht der Nitrogruppe.

3. Über die Zersetzlichkeit der Phenolcarbonsäuren in Gegenwart aromatischer Basen. P. Cazeneuve (**96**. I. 494) erhielt folgende Resultate: a. Die Unbeständigkeit des im Benzolkern befindlichen Carboxyls wächst mit der Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül.

b. Die Unbeständigkeit des Carboxyls der Phenolss. vermehrt sich mit der Anzahl der Halogen- oder anderer Substituenten im Kern.

Zur Aufklärung von a und b sind die Angaben nicht genügend.

c. Phenolss. mit COOH in o-Stellung zum OH verlieren leichter CO_2 als die in p-Stellung, und letztere wieder leichter als die in m-Stellung. Diese sind also sehr beständig.

Die Carboxylgruppe erfährt durch das Hydroxyl eine Anziehung und damit nach Vf. eine Ablenkung bei den o- und p-Derivaten, wodurch der Haftpunkt am Kern freigelegt und leicht zugänglich wird, was bei der m-Verb. nicht der Fall ist.

d. Durch Esterifizierung des COOH, durch Verb. desselben mit Anilin (Anilide) und durch Esterifikation der Phenolgruppe wird das Molekül beständig.

Dieses erklärt sich nach Vf. dadurch, daſs durch diese Verbb. die anziehende Wirkung zwischen OH und COOH und damit die Ablenkung aufgehoben ist.

e. Phenolss. verlieren beim Erhitzen mit aromatischen Basen leichter CO_2 als Erhitzen mit W.; gegen kaustische Alkalien ist dagegen das Molekül beständig. Aromatische Basen befördern die Zers. durch ihre anziehende Wirkung auf Carboxyl. Bei Einw. kaustischer Alkalien sättigt sich auch die Phenolgruppe Alkali und wirkt deshalb nicht mehr anziehend auf die gesättigte Carboxylgr. Das sich mit aromatischen Basen nicht vereinigende Hydroxyl kann noch anziehend auf die Verb. $-COOH.H_2N.C_6H_5$ wirken und einem weiteren Mol. aromatischen Base die Einw. erleichtern, wobei sich nach Vf. vielleicht inter die Verb. $O{=}C{<}^{OH.NH_2C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$ bildet. (J. pr. Chem. [2] **53.** 549—57. 25/6. WA

Angelo Angeli, *Über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrobenzol.* erhielt kürzlich durch Einw. von Äthylnitrat auf Hydroxylamin bei Gegenwart Natriumalkoholat das Dinatriumsalz einer S., die wahrscheinlich die Formel H_2 hat. Die wahrscheinliche Rk. ist die folgende:

$$NO_2.O.C_2H_5 + NH_2.OH = H_2N_2O_3 + C_2H_5.OH.$$

Um nun zu prüfen, ob sich die Nitrogruppe auch direkt an derselben bete könne, studierte Vf. das Verhalten einiger Nitrokörper gegen Hydroxylamin in G von Natriumalkoholat. Fügt man zu einer alkoh. Lsg. von Hydroxylamin in G eines geringen Überschusses an Natriumalkoholat die berechnete Menge Nitrob unter Abkühlung mit Leitungswasser, so färbt sich die Fl. gelbbraun, und 24 Stunden ist das Ganze breiartig erstarrt durch einen in glänzenden Schüpp krystallisierenden Körper, dessen Abscheidung alsbald nach der Mischung ein Mit A. und Ä. gewaschen, hat die salzartige Verb. eine lichtgelbe Farbe, ll. in mit gleicher Farbe. Durch Ansäuern der wss. Lsg. mit verd. Schwefels., bis päolinpapier sich eben färbt, scheidet sich in weifsen Nadeln eine Substanz aus F. 59°, welche die Zus. und alle Eigenschaften des von E. BAMBERGER (**94.** II. aus Phenylhydroxylamin und salpetriger S. erhaltenen *Nitrosophenylhydroxyla* hat. Um den vom Vf. gefundenen Weg der Bildung dieses Körpers zu erklä könnte man annehmen, dafs ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe auf das Hydro amin wie der Ketonsauerstoff einwirke gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_5.N{<}^{O}_{O} \longrightarrow C_6H_5.N{<}^{NOH}_{O}.$$

Durch Verschiebung des Oximwasserstoffs könnte dann das Phenylnitroso oxylamin entstehen:

$$C_6H_5.N{<}^{NOH}_{O} \longrightarrow C_6H_5.N{<}^{NO}_{OH}.$$

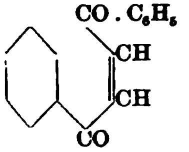
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 1884—85. 27/7. [13/7.] Bologna.) HAEFCK

Léon Lefèvre, *Über einige Reaktionen des m-Dimethylaminophenols.* Vf. we sich gegen die in einer Arbeit von R. VON ROTHENBURG (**95.** II. 216) enthalt Angaben über Resorcinphtaleïn und über m-Dimethylaminophenol, welche bek Thatsachen und Verss. des Vfs. widersprechen. Die Verss. wurden mit m-Dim aminophenol, F. 83—85°, K. 265—268°, angestellt. Aus den erhaltenen Resulta zieht Vf. folgende Schlufsfolgerungen: 1. Resorcin giebt beim Erhitzen für sich k fluoreszierenden Körper, ein Kondensationsmittel u. eine 100° übersteigende Te ratur sind notwendig. 2. Beim Erhitzen für sich oder besser mit $ZnCl_2$ auf 1 giebt m-Dimethylaminophenol Farbstoffe, welche weder den Glanz, noch die F kraft der Rhodamine besitzen. 3. Das Fluoresceïn leitet sich von einer o-Dicar ab, weder Brenzkatechin, noch Salicyls. geben unter den Bedingungen, unter we das Rhodamin sich bildet, Farbstoffe. 4. Die beim Erhitzen des m-Dimethyla

phenols mit gewissen Fettss. entstehenden Farben sind nicht untersucht worden, man kann nicht sagen, dafs es Phtaleïne sind. 5. Die mit Benzoësäure oder deren Amidoderivaten und m-Dimethylaminophenol dargestellten Farbstoffe sind nicht Phtaleïne, sie nähern sich den Rosaminen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 900—4. 20/7. Polytechn. Schule. Labor. v. GRIMAUX.) HESSE.

L. Kesselkaul und **St. v. Kostanecki**, *Zur Einwirkung des Benzaldehyds auf Chloracetopyrogallol.* Nach FRIEDLÄNDER und RÜDT (**96**. I. 1105) entsteht durch Kondensation von C_6H_5CHO mit Chloracetopyrogallol ein Dioxyflavon, $C_{15}H_{10}O_4$ (Synthese eines 6-gliederigen γ-Pyronringes). KOSTANECKI und TAMBOR (**96**. I. 590) haben dagegen aus Acetyl-2-oxybenzalacetophenondibromid nicht das Flavon, sondern α-Cumarylphenylketon erhalten (5-gliederiger Ring), u. infolge dessen obige Flavonsynthese unters. Hierfür war die Darst. eines isomeren 2'-Oxybenzalacetophenondibromids, $C_6H_4(OH)CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$, notwendig, und wurde zu diesem Zwecke Resacetophenondiäthyläther mit Benzaldehyd zu *2'-4'-Diäthoxybenzalacetophenon*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2.CO.CH:CH.C_6H_5$, gelbe Spiefse, F. 92—93°, kondensiert, welche Verb. weiter unters. werden wird.

Das Dioxyketon, $C_{15}H_{10}O_4$, von FRIEDLÄNDER und RÜDT entsteht auch durch Einw. von alkoh. HCl auf Anhydroglykogallol, $C_6H_4(OH)_2<{O \atop CO}>CH_2$, welches mit Aldehyden reagiert u. dem (Pseudo-)Indoxyl analog konstituiert ist. Es kann daher das nach NENCKI leicht in Anhydroglykogallol übergehende Chloracetopyrogallol bei Einw. des Benzaldehyds in sein Anhydroderivat übergegangen, und das Benzaldehydderivat von FRIEDLÄNDER und RÜDT ein Oxindogenid der Zus. $C_6H_2(OH)_2<{O \atop CO}>C:CHC_6H_5$ sein. Dieses ist in der That der Fall. *Benzalanhydroglykogallol*, $C_{15}H_{10}O_4$, nach FRIEDLÄNDER u. RÜDT dargestellt, bildet goldgelbe, bei 221° schm. Blättchen, mit 1 Mol. Krystallw. und ist **kein** Oxyflavon; seine Thonerdebeize wird orange, nicht gelb gefärbt, es löst sich in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe (Oxyflavone lösen sich rein gelb). Diacetylverb., F. 201° (FRIEDLÄNDER u. RÜDT 198—199°). *Benzalanhydroglykogalloldiäthyläther*, gelbe Nadeln, F. 115°, färbt sich wie alle alkylierten ungesättigten Oxyketone mit H_2SO_4 orange, was Oxy-γ-pyronderivate nicht thun.



Ferner sind alle neutralen Alkyläther der Oxyxanthone und Oxyflavone weifs. Das Anhydroglykogallol gab, mit C_6H_5CHO und verd. KOH kondensiert, dieselbe Verb. $C_{15}H_{10}O_4$. — Vff. betrachten die obenstehende, einen offenen α-Naphtochinonring enthaltende Verb., deren Synthese sie in Angriff genommen haben, als das Chromogen des Indigos. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1886—91. 27/7. [11/7.] Bern. Univ.-Lab.)

v. SODEN.

C. Councler, *Über Produkte der Kondensation von Phloroglucin mit Zuckerarten u. Aldehyden.* I. Phloroglucin u. Oxymethylfurfurol. (Forts. von **95**. I. 481.) β-Oxy-δ-methylfurfurol wirkt auf Phloroglucin nach der Gleichung:

$$2C_6H_6O_3 + 2C_6H_6O_3 = C_{24}H_{18}O_9 + 3H_2O.$$

Das *Oxymethylfurfurolphloroglucid* ist amorph, feucht blaurot, trocken orangegelb. Vf. hatte geglaubt, dafs der früher aus Lävulose und Phloroglucin erhaltene Körper $C_{36}H_{24}O_{17}$ ein Furfurolabkömmling sei, u. die Möglichkeit ins Auge gefafst, dafs derselbe sich bei der obigen Kondensation bilden könne. — Wird *Lävulosephloroglucid* bromiert, so entsteht ein hell rotbrauner, leicht zersetzlicher Nd., $C_{36}H_{23}Br_{11}O_{17}$; etwas beständiger ist das Chlorprod. $C_{36}H_{21}Cl_{13}O_{17}$, ein gelbes, sehr schwer zu trocknendes

Pulver. Das Lävulosephloroglucid, welches nicht ganz chlorfrei erhalten konnte, spaltet bei längerem Stehen W. ab und bildet ein Anhydrid $C_{72}H_{..}O_{..}$ *Sorbinosephloroglucid*, eine olivengrüne, gallertartige M., verhält sich lich, konnte ebenfalls nicht ganz chlorfrei erhalten werden u. hat nach dem T die Zus. eines Anhydrids $C_{72}H_{62}O_{31}$:

$$3C_6H_6O_3 + 3C_6H_{12}O_6 = C_{36}H_{34}O_{17} + 10H_2O$$
$$2C_{36}H_{34}O_{17} = C_{72}H_{62}O_{31} + 3H_2O.$$

Weder von dem Lävulose-, noch von dem Sorbinosephloroglucid gelang es, Wasserabspaltung zu dem Oxymethylfurfurolphloroglucid zu kommen. Man hätt erwarten können, da Lävulose und Sorbinose, nach LINTNER mit Oxals. beh leicht Oxymethylfurfurol geben, und da Xylosephloroglucid durch Wasserabsp in ein Furfurolphloroglucid übergeführt werden kann (**94**. II. 864).

II. Phloroglucin u. Aldehyde der Formel $C_nH_{2n}O$. Viel leichter al Zuckerarten reagiert Phloroglucin auf Aldehyde. — *Formaldehydphloroglucid*, $C_{13}H$

$$HCOH + 2C_6H_6O_3 = C_{13}H_{12}O_6 + H_2O.$$

Getrocknet lachsrot. — *Acetaldehydphloroglucid*, $C_{22}H_{22}O_9$:

$$2C_2H_4O + 3C_6H_6O_3 = C_{22}H_{22}O_9 + 2H_2O,$$

ein anfangs fleischroter, bald goldgelb werdender Nd. — *Propionaldehydphloro* $C_{33}H_{36}O_{12}$:

$$3C_3H_6O + 4C_6H_6O_3 = C_{33}H_{36}O_{12} + 3H_2O,$$

blafs gelbrotes Pulver. — *Isobutyraldehydphloroglucid*, $C_{26}H_{30}O_9$:

$$2C_4H_8O + 3C_6H_6O_3 = C_{26}H_{30}O_9 + 2H_2O,$$

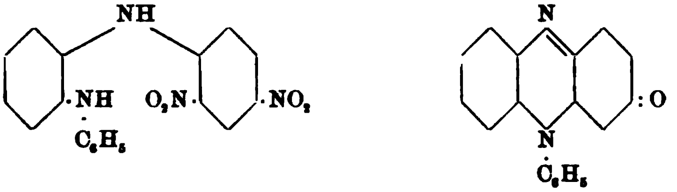
blafs rosenroter Nd. — Alle diese Kondensationsprodd. konnten nicht krystall erhalten werden. Sie sind in W. swl. und haben keine scharfen Schmelzp (Chem.-Ztg. **20**. 585—86. 22/7.; 599—600. 29/7. Hannov.-Münden.) MEY

St. v. Kostanecki u. **M. Schneider**, *Über die Äther einiger ungesättigter ketone* (vgl. KOSTANECKI und BABLICH, **96**. I. 590; K. und ROSSBACH, S. 155). *3.1-Äthoxybenzalacetophenon*, $C_6H_4(OC_2H_5)^3(CH : CH.CO.C_6H_5)^1$, dargestellt Erwärmen des Oxyketons (1 Mol.) mit 1 Mol. Alkali in alkoh. Lsg. und etwas als 1 Mol. C_2H_5Br, gelbe Prismen, F. 75°. — *4.1-Äthoxybenzalacetophenon*, Tafeln, F. 63°. — *Piperonalacetophenon*, $C_6H_3(O_2CH_2).CH : CH.CO.C_6H_5$, gelbe K F. 122°. — *5-Brom-2-oxybenzalaceton*, $BrC_6H_3(OH).CH : CH.CO.C_6H_5$, pracht gelbliche Prismen, F. 154—155°. — *5-Bromacetyl-2-oxybenzalaceton*, farblose Kry F. 89—90°. — *5-Brombenzoyl-2-oxybenzalaceton*, Nadeln, F. 123°. — *5-Brom-2- oxybenzalaceton*, gelbliche Nadeln, F. 106—107°. — Alle diese Äther färben sich konz. H_2SO_4 orange. — Die drei isomeren Äthoxybenzaldehyde und das Pip kondensieren sich mit Acetophenon noch weiter (vergl. KOSTANECKI und BACH): *Di-2-äthoxybenzaltriacetophenon*, $C_{42}H_{40}O_5$, Nadeln, F. 190—192°, konz. H_2SO_4 rot werdend. — *Di-3-äthoxybenzaltriacetophenon*, weifse Kr F. 225°, mit konz. H_2SO_4 bräunlichrot. *Di-4-äthoxybenzaltriacetophenon*, weif F. 226—227°, mit konz. H_2SO_4 bräunlichrot. — *Dipiperonaltriacetophenon*, $C_{..}H$ kryst. Nd., F. 253—257°, mit konz. H_2SO_4 braun-braunviolett. (Ber. Dtsch. Ges. **29**. 1891—94. 27/7. [11/7.] Bern. Univ.-Lab.) v. Sos

L. Rügheimer, *Versuche zur Darstellung optisch-aktiver m-Methyl-p-oxy säure.* Vf. bringt vorläufig zur Kenntnis, dafs er zwei Formen des Cinchonin dieser S. isolierte, deren eine eine linksdrehende S. zu enthalten scheint. (Ber. D chem. Ges. **29**. 1967—69. 27/7. [16/7.] Chem. Lab. Univ. Kiel.) SCHMITZ-DUMO

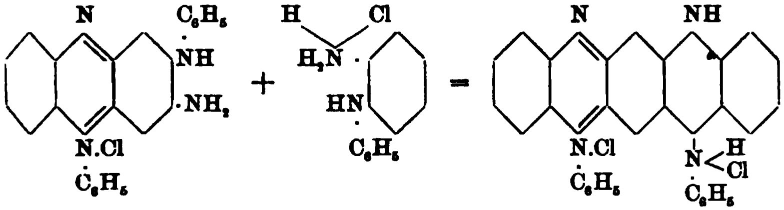
F. Kehrmann und **H. Bürgin**, *Synthese des Aposafranons.* Dinitrophenyl-o-aminodiphenylamin, I. (vgl. Kehrmann und Messinger **93**. I. 210) geht sowohl durch Erhitzen mit Benzil als auch durch Erhitzen mit Benzoës. in Aposafranon, II., F. 248—249°, über.

I. II.



Vff. betrachten diese Synthese als direkten Beweis für die symmetrische Phenosafraninformel (vgl. **95**. II. 987). Aposafranon entsteht aus Aposafranin recht glatt durch kurzes Erwärmen mit verd. NaOH. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1819—20. 24/7. [4/7.] Genf. Univ.-Lab.) Fromm.

F. Kehrmann und **H. Bürgin**, *Über ein mit Diphenylfluorindindichlorhydrat isomeres Azoniumchlorid.* 3,5 g Oxydationsprod. des o-Aminodiphenylamins und 3,8 g Phenyl-o-phenylendiamin, beide als Chloride, werden mit 75 g Benzoës. auf 260° erhitzt. Hierbei reagieren sie vermutlich nach der Gleichung:



$+ NH_3 + C_6H_5.NH_2$

unter Bildung einer Verb., die dem Dichlorhydrat des Diphenylfluorindins isomer ist, sich leicht in sd. W. ohne Hydrolyse l., ebenso in A. Durch NH_3 wird aus den Lsgg. die Base als blaugrüner, in W. unl. Nd. gefällt. Vff. polemisieren zum Schlufs gegen Fischer und Dischinger und gegen Fischer und Hepp (Seite 291 u. 292). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1820—22. 27/7. [4/7.] Genf. Univ.-Lab.) Fromm.

A. Rosenstiehl, *Unterschied zwischen Salzen und Estern; Konstitution der Fuchsine.* Zur Widerlegung der vom Vf. vorgeschlagenen Formel, $(H_2N.C_6H_4)_3{\equiv}C.Cl$, für die *Fuchsine* hat Tortelli (**95**. II. 490) konstatiert, dafs wss. Lsgg. dieser Verbb. mit $AgNO_3$ die theoretische Menge AgCl, u. die Sulfate mit Ba-Salzen die berechnete Menge Bariumsulfat geben. Tortelli schliefst daraus, dafs die Fuchsine wie Salze reagieren, die Formel des Vfs. daher ungenau sei, und die von Fischer u. Nietzki angenommen werden müsse. Vf. legt dar, dafs die Leichtigkeit der Umsetzung nicht den Salzen allein eigen ist, sondern dafs es auch Ester giebt, welche ebenso schnell reagieren, z. B. CH_3J, C_2H_5Br, $(C_6H_5)_3{\equiv}C.Cl$. Andererseits zeigt Vf., dafs es Salze giebt, z. B. die Ferriacetochloride von Scheurer-Kestner, die Jodmethylate des Triamidotriphenylmethans, und besonders die Chromsulfate von Recoura, welche nicht den Berthelot'schen Gesetzen gehorchen, und dafs in den angeführten Fällen die Rk. ebenso langsam verläuft, wie mit den Estern. Man kennt gegenwärtig keine chemische Rk. zur Unterscheidung der Salze von den Estern.

Vf. bemerkt ferner, dafs in allen denjenigen Fällen, wo ein Ester in G
W. mit dem charakteristischen Reagens seiner S. reagiert, vorher Hydrol
Esters stattfindet. Der direkte Beweis, dafs es bei den Salzen gerade so ist,
Diejenigen Salze, deren Lsgg. schnell reagieren, mufs man als hydrolysiert betr
Vf. wird später darlegen, dafs die Fuchsine in saurer Lsg. sich verhalten, als
teilweise hydrolysiert sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 883. 20/7.; 952—64.
H

Eug. Bamberger u. **E. Kraus**, *Das Verhalten einiger Diazoverbindungen Kaliumsulfit. (28. Mitteilung: Über Diazokörper.)* p-Nitrodiazobenzolmethyl nimmt beim Schütteln mit Sulfitlauge (aus wss. KOH, SO_2 und nachfolgend satz von K_2CO_3 bis zur alk. Rk.) die Elemente des Kaliumsulfits auf, tauscht auch gleichzeitig die Methoxylgruppe gegen die Sulfogruppe aus. So entst Dikaliumsalz der *p-Nitrophenylhydrazindisulfosäure* (II.), schwefelgelbe Kryst in sd. W., welches durch HCl unter Abspaltung der Sulfogruppen in *p-Nitro hydrazin*, F. 157°, übergeführt wird.

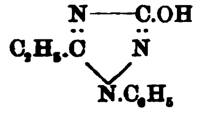
$$\underset{\text{I.}}{NO_2.C_6H_4.N_2.OCH_3} \longrightarrow \underset{\text{II.}}{NO_2.C_6H_4.\underset{SO_3K}{N}.NH.SO_3K}$$

Dasselbe Dikaliumsalz entsteht aus p-Nitroisodiazobenzolkalium u. Kalium aus den Mutterlaugen dieser Darst. erhält man durch wenig Stangenkali orang Prismen von *p-nitrophenyldiazosulfonsaurem Kalium*, $NO_2.C_6H_4.N : N.SO_3K$, viel Stangenalkali das Trikaliumsalz, $NO_2.C_6H_4.N.(SO_3K).NK.SO_3K$, in rubi Blättchen. Aus p-Nitrodiazobenzolnitrat erhält man durch 2 Mol. Sulfit gleic das oben erwähnte Dikaliumsalz, durch 1 Mol. Sulfit dagegen das p-nitrophenyl sulfonsaure Kalium, welches je nach den Krystallisationsbedingungen in zwei fikationen auftritt, die leicht in einander übergehen, und weder mit Naphtol, mit R-Salz Farbstoffe bilden. Wird bei der Einw. von Sulfit auf p-Nitrop diazoniumnitrat die Konzentration des letzteren vergröfsert, so entsteht ein Isomeres des p-nitrophenyldiazosulfonsauren Salzes, welches sich leicht zersetzt, leichter in W. l. und Farbstoffe bildet. Die labile Verb. geht mit K_2CO_3 bei Kühlung in einigen Stunden in die orangeroten Prismen der stabilen Verb. Das beschriebene Verhalten des p-Nitrodiazobenzolnitrats eignet sich zur Darst. p-Nitrophenylhydrazin, indem das Nitrat in das Disulfonat, letzteres durch HCl das Hydrazinsalz übergeführt werden kann. — Aus Kaliumsulfit und normalem Isodiazobenzolkalium entsteht in beiden Fällen dasselbe benzoldiazosulfonsaure K $C_6H_5.N : N.SO_3K$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1829—35. 27/7. [4/7.] Zürich. E Polytechn. Analyt.-chem. Lab.)
Fro

O. Widman, *Über eine Gruppe von Phenyloxytriazolen.* In früheren Ar (**94**. I. 34) hatte Vf. versucht, die α-Acidylderivate des Phenylsemicarbazids Behandeln mit Mineralss., Kochen mit Säurechloriden und Anhydriden etc. Abspaltung von W. in Phenyloxytriazole überzuführen. Die Umwandlung g nur beim Derivat der Ameisensäure. Neuerdings fand Vf., dafs diese Konden äufserst leicht erfolgt durch Schütteln der festen Carbazide mit 10%ig., auf 5 wärmter, verd. KOH, bis klare Lsg. eingetreten ist. Auf Zusatz von Essigs. sch sich die Oxytriazole sofort oder allmählich in festem Zustand ab. Bei den A und substituierten Acetylderivaten (Chloracetyl-, Phenylglycinylphenylcarbazid) sagte die Rk. infolge Leichtverseifbarkeit dieser Verbb.; je höher der F., und je ringer die Löslichkeit der Acidylsemicarbazide ist; desto günstiger war die Aus (bis 85% der theoretischen). Die Oxytriazole zeigen ausgeprägt sauren Char sind ll. in verd. HCl; die oft gut krystallisierenden Chlorhydrate geben mit

keine Ndd.; diese Triazole sind ll. in Alkali und Alkalicarbonaten, reduzieren im Gegensatz zu den Carbaziden auch beim Kochen nicht FEHLING'sche Lsg., in stark alk. Lsg. werden sie unter Entwicklung von Carbylamingeruch zersetzt, mit Acetanhydrid erhitzt, geben das Benzoyl-, Cinnamyl-, Isobutyrylderivat krystallisierende Acetylverb., die übrigen butterähnliche, nicht krystallisierende Prodd.; mit Benzoylchlorid und NaOH-Lauge geben alle diese Oxytriazole gut krystallisierende Verbb. Eine Carbons. des Phenyloxytriazols durch Oxydation von Phenylvinylphenyloxytriazol mit $KMnO_4$ war nicht erhältlich, da unter spontaner Abspaltung von CO_2 Phenyloxytriazol entstand.

Vf. stellte nachstehende Verbb. dar: *α-Acetphenylsemicarbazid*, $C_6H_5N(COCH_3)$.NH.CO.NH_2, kleine, lanzettförmige Blättchen, F. 196—197° unter Entwicklung von NH_3. — *α-Chloracetphenylsemicarbazid*, $C_6H_5N(COCH_2Cl)NH.CO.NH_2$, platte Nadeln, F. 182°, ll. in h. W.; intramolekulare Abspaltung von HCl liefs sich nicht bei dieser Verb. erreichen. — *Phenylglycinylphenylsemicarbazid*, $C_6H_5N(CO.CH_2.NHC_6H_5)NH$.CO.$NH_2$, kleine, harte Kugeln, F. 202°, swl. in h. A. — *Propionylphenylsemicarbazid*, $C_6H_5N(CO.CH_2.CH_3)NH.CO.NH_2$, kleine, kurze Nadeln, F. 185—186° unter Gasentwicklung. — *5-Äthyl-1-phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol* (Formel nebenstehend, lange, vierseitige, schief abgeschnittene Prismen, F. 191—192°, ll. in h. A. — *Isobutyrylphenylsemicarbazid*, C_6H_5N.[CO.CH$(CH_3)_2$]NH.CO.NH_2, kurze, kleine Nadeln, F. 219° unter Gasentwicklung, wl. in h. A. — *Isopropylphenyloxytriazol*, $C_{11}H_{13}N_3O$, schöne, lange, vierseitige Prismen aus Ammoniak, feine Nadeln aus A., F. 242°, swl. in h. A., fast unl. in den übrigen Solvenzien, ll. in Ammoniak.



$C_{11}H_{13}N_3O.HCl$, prachtvolle, glänzende Prismen mit zahlreichen Kombinationen, bei 100° entweicht HCl. $C_{11}H_{12}N_3OAg$, äufserst kleine, durchsichtige Krystalle, durch $AgNO_3$ aus sehr verd., ammoniakal. Lsg. des Triazols gefällt, enthält etwa $4^1/_2 H_2O$. $C_{11}H_{12}N_3OCOCH_3$, schöne, rhombische Tafeln, F. 93°, ll. in A. — *Butyrylphenylsemicarbazid*, $C_6H_5N(CO.CH_2C_2H_5)NH.CO.NH_2$, weifse Nadeln, F. 184°. — *n-Propylphenyloxytriazol*, $C_{11}H_{13}N_3O$, schöne Rhomboeder oder rhombische Tafeln, F. 160°. — *Isovalerylphenylsemicarbazid*, $C_6H_5N(COC_4H_9)NH.CO.NH_2$, Nadeln, F. 209—210°, l. in h. A. — *Isobutyrylphenyloxytriazolon*, $C_{12}H_{15}N_3O$, schöne Nadeln aus Ligroin, Bzl., dicke, sechsseitige Prismen aus verd. A., F. 164—165° unscharf, ll. in Alkohol. $C_{12}H_{14}N_3.O.COC_6H_5$, gute, vierseitige Prismen, F. 87—88°, ll. in h. A. — *α-Benzoylphenylsemicarbazid*, $C_6H_5N(COC_6H_5)NH.CO.NH_2$, kleine Krystalle, F. 210—211° (nach MICHAELIS und SCHMIDT 202—203°). — *Diphenyloxytriazol*, $C_{14}H_{11}N_3O$, lange Nadeln, F. 290°, swl. in h. A. $C_{14}H_{10}N_3.O.COCH_3$, lange, vierseitige Tafeln oder platte Nadeln, F. 130—131°. — *Cinnamylphenylsemicarbazid*, C_6H_5N(CO.CH : CH.C_6H_5)NH.CO.NH_2, Nadeln, F. 241—242°, swl. in allen neutralen Solvenzien. — *Styrenylphenyloxytriazol*, $C_{16}H_{13}N_3O$, feine Nadeln, F. 287°, l. in h. Eg. $C_{16}H_{12}N_3$.ONa + $3^1/_2 H_2O$, gelbliche, feine Nadeln, zeigt fest wie in Lsg. gelbgrüne Fluoreszenz, l. in W., unl. in 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1946—53. 27/7. [14/7.] Lab. d. Univ. Upsala.) SCHMITZ-DUMONT.

O. Widman, *Über das Hydroxytheophyllin.* Analog den in vorhergehendem Referat beschriebenen Kondensationen wurde versucht, durch Behandeln von Hydroxyxanthin mit Alkalilauge zum Xanthin zu gelangen. Hydroxyxanthin blieb jedoch beim Erwärmen mit der Lauge unverändert und wurde beim Kochen durch dieselbe unter Zerstörung der Carbamidogruppe in Aminouracyl verwandelt. Auch methyliertes Hydroxanthin, das Hydroxytheophyllin, liefs sich nicht auf diesem Wege zu Theophyllin kondensieren. Als dasselbe zur Verhütung einer NH_3-Abspaltung mit konz. Ammoniak erhitzt wurde, resultierte in einer zur völligen Unters. nicht aus-

reichenden Menge ein Körper F. 163°, zolllange Platten und Nadeln, ll. in in A. Das noch nicht bekannte *theophyllin*, welches Vf. hier darst stallisiert in guten, kleinen, schiefen seitigen Tafeln oder schiefen W >290° unter Gasentwicklung, unl. i ll. in h. HCl, giebt mit HNO_3, zur

$CH_3.N—CH$
$CO\ C.NH.CONH_2$
$CH_3.N—CO$

verdampft, karminroten, von Ammoniak blau gel. Rückstand, l. in h. Na in dieser tritt bald Zers. der Carbamidogruppe ein. (Ber. Dtsch. chem. 1954—56. 27/7. [14/7.].) SCHMITZ-DU

Emil Votoček, *Über Carbazolderivate.* Nitriert man Carbazol in Eis bei 80° mit 1 Mol. Salpeters. (D. 1,38), so erhält man *Mononitrocarbazol*, als gelbe Flocken oder rote Nadeln. — Nach WITT's Nitriermethode erh nicht, wie beim Diphenylamin, Dinitroprodukte, sondern zwei Mononitroc braune Krystalle, F. 210°, und citronengelbe Nadeln, F. 184°. Wird Nitroc mit einem Gemisch von A., Eg. und Salpeters. (1,4) behandelt, so entsteht 306° noch nicht schmelzendes Dinitroderivat. Das hieraus gewonnene *Di carbazol* zers. sich über 260°, ist wl. in Bzl., Toluol, Xylol und A., krystall grauen, silberglänzenden Schuppen, und seine Salze geben starke „Lignin

Brom im Überschuſs giebt mit Carbazol *Tetrabromcarbazol*, F. 220°, welch Salpeters. (1,4) gekocht, in *Tetrabromdinitrocarbazol* übergeht. F. 294°. — Mit kohlenstoff kondensiert sich Carbazol im Rohr bei 220° zu einem blauen F vom Triphenylmethantypus, entweder das Carbazolblau oder einen diesem ve wandten K. — Kondensationsprodd. des Carbazols mit Formaldehyd und mit aldehyd konnten nicht krystallisiert erhalten werden. — Bei Gegenwart von Schwefels. giebt Carbazol mit Aldehyden Farbenreaktionen: mit Benzaldehyd la rote Färbung (nach Eingieſsen in Wasser blaue), mit Paranitrobenzaldehyd bis fuchsinrote, mit Metanitrobenzaldehyd dunkelrote (nach Eingieſsen in grüne), mit Vanillin karmoisinrote (nach dem Verdünnen violette), mit Furfu minrote bis violette, mit Glykose violette Färbung. Heiſse Lsg. von Carba Vanillin in Essigs. wird durch einen Tropfen konz. Schwefels. satt violett, d von Carbazol und Glykose stark blau. (Rozpravy české akademie **1896**. 5 Nr. 22; Chem.-Ztg. **20**. Rep. 190.) M

Adolf Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. 17. Vorläufige Mi* I. Über α-Pinonsäure. Da die Pins. (**96**. I. 544. 706) sehr beständig und zum Abbau ungeeignet ist, wurde dieselbe in die entsprechende Oxys. überg Es ergab sich, daſs die Pins. die Gruppe $—CH_2.COOH$ enthält, da die Oxys Abspaltung von CO_2 einen Aldehyd bildete. Unter Zugrundelegung der For Pinsäure (vergl. **96**. I. 546) lassen sich, wenn zur Abkürzung für die Dimeth methylengruppe das Zeichen ◇ eingeführt wird, die neuen Verbb. folg maſsen formulieren:

$CO_2H\diamond CH_2COOH$
Pinsäure.

$CO_2H\diamond CH(OH)COOH$
Oxypinsäure.

$CO_2H\diamond CHO$
Aldehyd der Norpinsäure

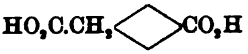
$CO_2H\diamond COOH$
Norpinsäure.

Experimenteller Teil. *Monobrompinsäure*, durch Bromieren mit d Bromphosphor als krystallinisch erstarrendes Öl gewonnen, wurde mittels K mit Barythydrat und W. in *Oxypinsäure*, $C_9H_{14}O_5$, rhombische Tafeln (aus W

193—194°, wl. in k. W. und Ä., ll. in A., beständig gegen HNO_3, übergeführt. Kupferacetat bewirkt in der Kälte keine Fällung, in der Wärme Trübung. — *Aldehyd der Norpinsäure*, aus der Oxypinsäure mit Bleisuperoxyd u. Eg. erhalten, dickes Öl, ll. in Wasser, giebt *Semicarbazon*, Tafeln, F. 188—189°. Der Aldehyd reduziert ammoniakalische Silberlösung und giebt mit CrO_3 und $KMnO_4$ in der Kälte schon die entsprechende S., also eine Aldehyd-, nicht Ketonsäure. — *Norpinsäure*, aus der Aldehyds. mit $KMnO_4$ dargestellt, prismatische Krystalle, F. 173—175°, in kleinen Mengen unzers. destillierbar, ll. in h. W., wl. in k. W., ll. in Essigäther, zwl. in Ä. u. Chlf., giebt mit Kupferacetat blaugrünen Nd. u. beim Bromieren nach VOLHARD eine bromierte S., ist wahrscheinlich mit der von WAGNER (**96**. I. 1068) erhaltenen S. $C_8H_{12}O_4$, F. 173—174°, identisch.

II. Pinoylameisensäure. Diese S. wird aus den Mutterlaugen der Darst. von α-Pinonsäure mittels Überführen in die krystall. Disulfitverb. gewonnen. Dieselbe ist eine zweibasische α-Ketons., denn sie giebt beim Oxydieren unter Abspaltung von CO_2 ebenso wie die Pinons. unter Abspaltung der CH_3-Gruppe Pinsäure, andererseits wird die neue S. wie die α-Pinons. bei Einw. von verd. H_2SO_4 isomerisiert zu einer S., welche zum Umlagerungsprod. der α-Pinonsäure in der Beziehung einer α-Ketons. zu einem Methylketon steht. Unter Verwendung obiger Abkürzung ergeben sich zwischen den drei SS. folgende Beziehungen:

α-Pinonsäure

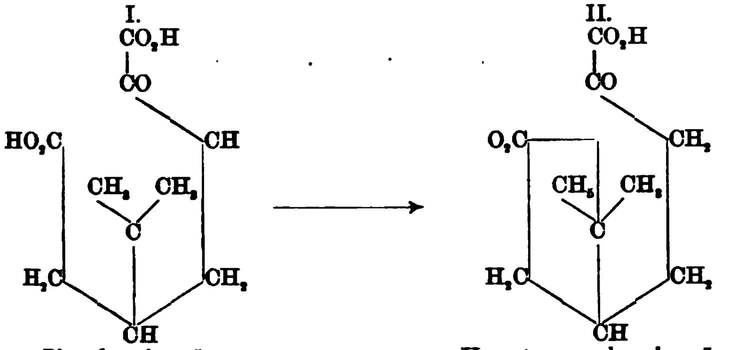


Pinsäure

Pinoylameisensäure.

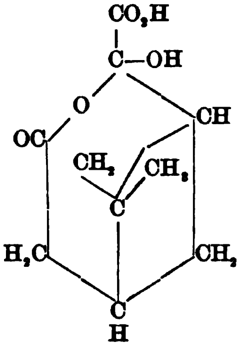
Vf. teilt eine genau zu befolgende Darstellungsmethode für die neue Säure mit. Dieselbe krystall. aus W. in Blättern, $C_{10}H_{14}O_5$, F. 78—80°, ll. in Ä. u. Essigäther, wl. in Chlf., giebt ein charakteristisches, lichtbeständiges Monosilbersalz, $C_{10}H_{13}AgO_5$, und ein Disilbersalz. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{20}N_2O_4$, hellgelbe, flache Prismen, F. 192,5°, verhält sich beim Titrieren wie eine zweibasische S. — Die Oxydation zu Pins. erfolgte mittels Bleisuperoxyd, die Pins. wurde durch Überführen in Oxypins. (siehe oben) charakterisiert.

Umlagerung der Pinoylameisensäure in Homoterpenoylameisensäure. Diese erfolgt in gleicher Weise, wie die der Umlagerung von Pinonsäure in das Ketonlakton von WALLACH (vergl. BAEYER, **96**. I. 706). Vf. bezeichnet das Ketolakton als *Homoterpenylsäuremethylketon*. Die Umlagerung, welche durch die Formeln I. u II. dargestellt wird, erfolgt sehr glatt. Die *Homoterpenoylameisensäure*, $C_{10}H_{14}O_5$ (II.),



Pinoylameisensäure — Homoterpenoylameisensäure

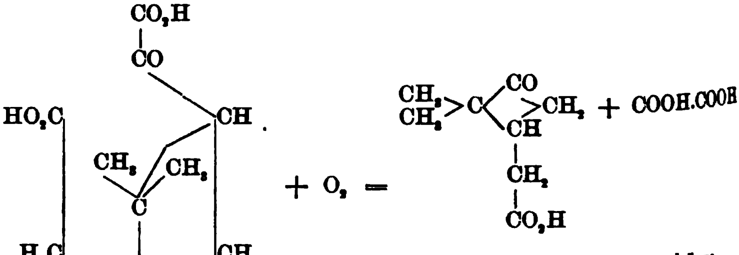
III.



hat F. 126—129°, ist ll. in h. W., wl. in k. W., wl. in k. Chlf., verhält sich bei[…] trieren wie eine einbasische Laktons., was auffälliger Weise auch die Pinoyl[…] säure thut. Vf. nimmt daher in der freien Pinoylameisens. einen ε-Laktonri[ng] wie Formel III. andeutet. — Die Homoterpenoylameisens. giebt kein Ag-Salz, […] Phenylhydrazon und krystall. Oxim, feine Nadeln (aus Methylalkohol + Ä.), F. 170°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä., giebt beim Oxydieren mit Bleisuperoxyd […] mit HNO_3 unter Abspaltung von CO_2 *Homoterpenylsäure*, glänzende Prismen […] Ä.), F. 100—102,5°, zwl. in Ä., ll. in h. W., zwl. in k. W. Diese Säure steht […] Adipins. in derselben Beziehung, wie die Terpenyls. zur Glutars. und die Tere[bins.] zur Bernsteins. Die Regelmäfsigkeiten des F. in der Bernsteinsäurereihe, kehren […] den entsprechenden Laktonss. wieder:

	F.		F.
Bernsteinsäure	182°	Terebinsäure	174°
Glutarsäure	97,5°	Terpenylsäure	90°
Adipinsäure	148°	Homoterpenylsäure	102[…]

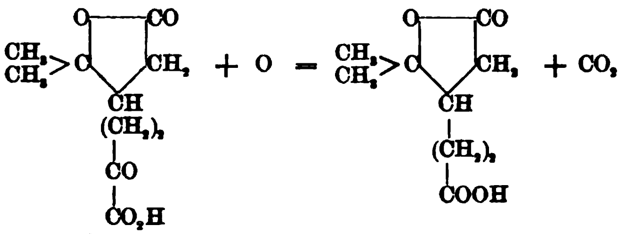
Vergleich der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pinoylameisens[äure] und Homoterpenoylameisensäure. Während die beiden isomeren α-Ketonss. bei […] Oxydation mit Bleisuperoxyd unter Abspaltung von CO_2 in die zwei isomeren […] die Pinsäure und Homoterpenyls., übergeführt werden, wirkt rauchende HNO_3 […] schieden ein und zwar erfolgen die Rkk. in folgender Weise:



Hypothet. Keton + *Oxalsäure*

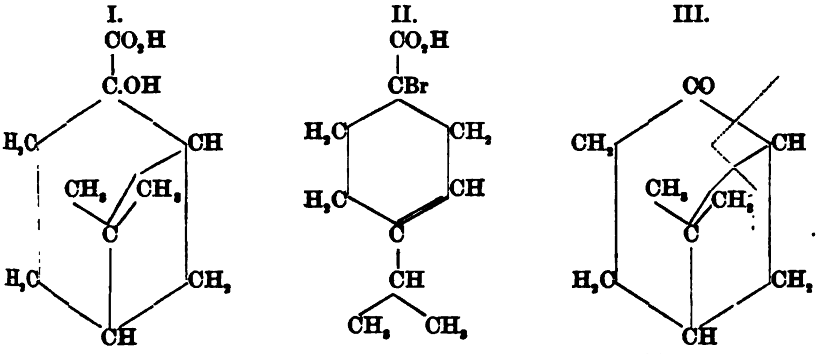
Pinoylameisensäure.

Das hypothetische Keton (eine Ketonreaktion wurde während der Oxydati[ons]dauer konstatiert) wird bei weiterer Oxydation dann zu *Terpenylsäure* oxydiert. — […] Homoterpenoylameisens. dagegen wird zu Homoterpenyls. nach der Gleichung:



oxydiert. Zur Erklärung dieses auffallenden Verhaltens nimmt Vf. an, daſs in der Pinoylameisens. der der Ketongruppe benachbarte tertiäre Wasserstoff beweglich ist, während in der Homoterpenoylameisens. sich eine beständige Methylengruppe neben der Ketongruppe befindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1907—22. 27/7. [16/7.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Hesse.

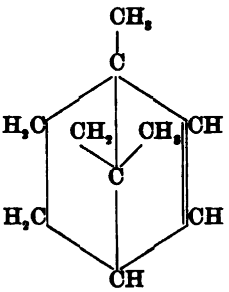
Adolf Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. 18. Vorläufige Mitteilung.* **Viktor Villiger**, *Über die Nopinsäure.* Vf. hat dieses Oxydationsprod. des Terpentinöls (vgl. **96**. I. 547) näher untersucht. Die S. kryst aus W. in langen Nadeln, F. 126—128°, ll. in A., Ä., Essigäther, wl. in Lg., bildet besonders schön kryst., swl. Alkalisalze. Auch eine Reihe von anderen Salzen wurden dargestellt. Aus der Unters. erfolgt für die S. mit Wahrscheinlichkeit Formel I. Die S. bildet sich also aus Pinen (vergl. **96**. I. 546) durch Oxydation der CH_2-Gruppe zu COOH und Anlagerung von H_2O. HBr wirkt in zwei Richtungen auf die S. ein. Die OH-Gruppe wird einerseits durch Br ersetzt, andererseits der Tetramethylenring unter Bildung einer doppelten Bindung gesprengt. Es entsteht bei dieser Rk. eine *Bromtetrahydrocuminsäure*, II., rhombische Blättchen, F. 175°, wl. in Ä., swl. in Chlf., unl. in Lg., ist ungesättigt gegen $KMnO_4$. — *Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Nopinsäure.* Bei dieser Rk. entsteht *Dihydrocuminsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, prismat. Krystalle, F. 130—133°, K_{14}. 176°, ll. in Ä., Chlf., Essigäther, A., zll. in Lg., swl. in W., wird beim Oxydieren mit Ferricyankalium quantitativ in *Cuminsäure* übergeführt, flache Prismen, F. 116—118°, welche durch Überführen in p-Oxyisopropylbenzoës. u. Terephtals. charakterisiert wurde.



Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Nopinsäure. Unter Abspaltung von CO_2 bildet sich hierbei ein erfrischend riechendes Keton, das *Nopinon*, $C_9H_{14}O$ (III.), welches ein öliges Oxim u. kryst. Semicarbazon, $C_{10}H_{17}N_3O$, feine Nadeln, F. 188,5°, liefert. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 verwandelt sich das Nopinon in ein gegen k.

$KMnO_4$ unbeständiges Keton um. — Bei Zusatz des Nopinons in kleinen M
k. HNO_3 und allmählicher Steigerung der Temperatur bis 70° entsteht neb
Oxals. *Homoterpenylsäure*, F. 100—103° (vergl. vorst. Ref.). Die Spaltung
dieser Rk. in der bei Formel II. angedeuteten Weise ein. (Ber. Dtsch. chem.
1923—29. 27/7. [16/7.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) H

A. Reychler, *Berichtigung.* Bei Aufstellung der Formeln in der früh
beit (**96**. I. 922) wurde nicht beacht
Borneol und *Isoborneol* sekundäre A
und dafs der Sprung in den Eigen
und in der Abstammung beim Ch
von Pinenchlorhydrat zum Camphen
findet. Unter Annahme der W
BAEYER'schen Pinenformel entwick
daher für Camphen nebenstehende F
aus welcher sich die Formeln für B
und Campher in normaler Weise ab
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 184
27/7. [6/7.].) H



L. Masson und **A. Reychler**, *Über Menthen und tertiäres Menthol.* I. D
von Menthen erfolgt nach der früher (**96**. I. 922) angegebenen Methode aus M
$[\alpha]_D$ = —50,3°. Das gewonnene Menthen hat D^{20}. 0,811, K. 160—166°, $[\alpha]_D$ = —
Das Zwischenprodukt, Menthylchlorid, war inaktiv. — II. Darst. von terti
Menthol. Durch Schmelzen des Menthens mit Trichloressigs., Erwärmen ($^1/_2$
auf 70—90°, Verseifen des Esters und fraktionierte Destillation wurde eine F
von der Zus. des Menthols, farblose Fl., D^{22}. 0,8999, K_{22}. 102—105°, $[n]_D$ 22°. L
optisch inaktiv erhalten. Anfangsgeschwindigkeit der Esterifizierung (reine Essigs
mit gewöhnlichem Menthol 12,5%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1843—45. 27/7.
Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 965—69. August.) H

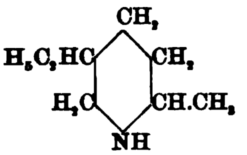
Rudolph Fittig, *Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Über di
meren der Pyrocinchonsäure.* Die nur als Anhydrid existierende Pyrocinchon
(Formel I.), welche mit Recht als Dimethylmaleïns. angesehen wird, konnte bis
nicht in ihre der Fumars. isomere S. übergeführt werden. Auch DELISLE hat d
Erhitzen mit NaOH-Lauge keine Veränderung bekommen. Letzteres ist uni
Das Pyrocinchonsäureanhydrid geht bei 8—10-stünd. Kochen mit 10—20%ig. N
Lsg. zum Teil in zwei isomere SS. über, welche durch Ansäuern und Ausäther
wonnen und durch Dest. mit Wasserdampf von unverändertem Anhydrid b
werden. Die beiden SS. werden durch Krystallisation aus W., Auslesen der
verschiedenartigen Krystalle und Umkrystallisieren getrennt. Die in W. sch
lösliche S. schm. bei 240°, sublimiert unter ihrem F. schon und ist *Dimethylfu
säure* (II. = Methylmesakons.). Die leichter lösliche S. schm. bei 150—151°,
fällt bei der Destillation in Pyrocinchonsäureanhydrid und W. und dürfte M
itakonsäure (III.) sein.

I.	II.	III.
CH_3	CH_3	CH_2
C.CO.OH	C.COOH	C.COOH
C.CO.OH	HOOC.C	CH.COOH
CH_3	CH_3	CH_3

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1842—43. 27/7. [5/7.] Strafsburg.) v. So

R. Wolffenstein, *Über stereoisomere Coniine V.* (vgl. **95**. II. 306). *γ-Conicëin* gel. in A., mit Na versetzt, wird quantitativ zu *inaktivem Coniin* reduziert, wodurch eine leichte Darst. dieser Base gefunden ist. Das swl. Chloroplatinat des inaktiven Coniins erwies sich krystallographisch u. physikalisch identisch mit den monoklinen Krystallen, F. 160°, welche LADENBURG als Chloroplatinat eines inaktiven Isoconiins beschrieb (**94**. II. 870). Das Isoconiin LADENBURG's ist nur ein Gemenge von Rechtsconiin mit inaktivem Coniin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1956—59. 27/7. [11/5.*] Organ. Lab. Techn. Hochsch. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Levy u. **R. Wolffenstein**, *Über stereoisomere Copellidine.* II. Die früheren Angaben der Vff. über *Isocopellidin* (**95**. II. 724) werden durch nachstehendes ergänzt: Isocopellidin wird vom Copellidin als Chlorhydrat durch Aceton getrennt, in welchem ersteres ll., letzteres wl. ist. Die freien Basen wurden durch δ-Weins. in ihre aktiven Formen gespalten.



	Isocopellidin		
	racemisch	links	rechts
K.	162—162,5° (759 mm)	162—162,8° (772 mm)	162—164° (762 mm)
D.	0,8362 (18°)	0,8375 (15°)	0,8347 (19°)
$[\alpha]_D$	—	+36,93°	—16,26°
F. des HCl-Salzes	173°	215°	—
F. des HBr-Salzes	169°	216°	—
F. des Aurochlorats	105°	89°	—
F. des Ditartrats	—	61°	Sirup

	Copellidin		
	racemisch	links	rechts
K.	162—164° (763 mm)	162,2—162,5° (776 mm)	163—166° (770 mm)
D.	0,8484 (17°)	0,8435 (17°)	0,8500 (18°)
$[\alpha]_D$	—	—57,03°	+4,23°
F. des HCl-Salzes	zerfliefslich	—	—
F. des HBr-Salzes	108—114°	113—115°	—
F. des Aurochlorats	75—85°	115°	—
F. des Ditartrats	—	61—62°	Sirup

Die Stereoisomerie dieser Copellidine beruht auf cis-, bezw. trans-Stellung des CH_3 zum C_2H_5. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1959—60. 27/7. [11/5.*] Organ. Lab. Techn. Hochsch. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

Physiologische Chemie.

E. Schulze, *Über die Verbreitung des Glutamins in den Pflanzen.* Die Vermutung, dafs, da das Asparagin in den Pflanzen grofse Verbreitung hat, auch sein nächstes Homologes, das Glutamin, $C_5H_{10}N_2O_3$, daselbst sehr verbreitet sei, fand Vf. bestätigt. Zur Darst. des Glutamins wurde der Pflanzensaft oder -extrakt mit Blei-

essig gereinigt, darauf das Amid durch Mercurinitrat gefällt, der Nd. in W. und mittels H_2S zersetzt, die durch Filtration von Schwefelquecksilber get[illegible] mit Ammoniak neutralisiert und bei 50—60° zur Krystallisation verdunstet scheidet sich dann nur Glutamin aus, manche Objekte liefern aber aufser[illegible] Krystalle von Asparagin, Tyrosin und Argininnitrat. Tyrosin ist wl. in W., [illegible] man ein Gemenge von Glutamin u. Tyrosin mit einer zur Lsg. des ersteren [illegible] nügenden Menge k. W., so bleibt das Tyrosin fast vollständig zurück. Argi[illegible] sich leicht von Glutamin trennen, da es im Gegensatz zu letzterem durch Ph[illegible] wolframs. fällbar ist. Behandelt man ein Gemenge von Glutamin und As[illegible] mit W., so gehen die sehr feinen Nadeln des ersteren rascher in Lsg. als die Krystalle des Asparagins; die weitere Reinigung erfolgt durch Umkrystallisie[illegible] W. Durch Erhitzen mit sehr verd. Alkalilauge oder sehr verd. Mineralsa. zerse[illegible] das so hergestellte Glutamin unter Ammoniakabspaltung. Seine wss. Lsg. li[illegible] der Wärme mit Kupferhydroxyd gesättigt, eine lasurblaue Fl., aus der sich b[illegible] kalten eine krystallinische Kupferverb. ausscheidet. Die feinen Krystalle sind [illegible] frei, während die körnigen Krystalleder entsprechenden Asparaginverb. 12°/₀ Kr[illegible] enthalten. Die Analyse der Kupferverbindung des Glutamins lieferte 17,9°/₀ C[illegible] 15,9°/₀ N. — In den folgenden Objekten isolierte Vf. bis jetzt Glutamin: 1. [illegible] pflanzen von Cucurbita pepo, Helianthus annuus, Ricinus communis, Brassica [illegible] var. annua, Sinapis alba, Raphanus sativus var. radicula, Lepidium sativ[illegible] Picea excelsa. — 2. Wurzeln von Beta vulgaris (Runkel- und Zuckerrübe), D[illegible] Carota, Raphanus sativus var. rapiferus und Apium graveolens. — 3. Knolle[illegible] Stachys tuberifera, Brassica oleracea var. gongylodes (Kohlrabi) und Brassica [illegible] var. napobrassica (Steckrübe oder Erdkohlrabi). — 4. Junge, grüne Pflanz[illegible] Saponaria officinalis, Pteris aquilina, Aspidium filix femina. — 5. Blätter vo[illegible] vulgaris und Brassica oleracea var. gongylodes.

Man darf annehmen, dafs das Glutamin in den Pflanzen den gleichen Ur[illegible] hat und eine ähnliche Rolle spielt, wie das Asparagin, und dafs demgemäfs die [illegible] Amide sich in gewisser Hinsicht vertreten können. In ganzen Pflanzenfa[illegible] scheint das Asparagin meistens durch Glutamin ersetzt zu sein, so z. B. [illegible] Cruciferen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1882—84. 27/7. [11/7.] Zürich. Ag[illegible] chem. Labor. d. Polytechnikums.) HAR[illegible]

A. Tschirch, *Zur Chemie des Chlorophylls.* Vf. weist die Angriffe von Sc[illegible] und MARCHLEWSKI (S. 305) zurück. Die verwendete Phyllocyanins. u. die P[illegible] purpurins. waren reine Substanzen. Wenn das Spektrum der Phyllopurpuri[illegible] dem des Phylloporphyrins abweicht, so sind eben beide Körper nicht identisch. Umwandlung des Phylloxanthins in Phyllocyanin beweist noch nicht, dafs das P[illegible] xanthin das in den Blattauszügen zuerst gebildete ist. Beim längeren St[illegible] Blattauszügen ist mehr Phylloxanthin in den Legg. enthalten, als anfangs [illegible] Dtsch. chem. Ges. **29**. 1766—70. 13/7. [22/6.].) v. Sc[illegible]

J. Stoklasa, *Die Assimilation des Lecithins durch die Pflanze.* Haferp[illegible] in Wasserkultur erhielten als alleinige phosphorhaltige Nahrung Lecithin, [illegible] nach dem Verf. von E. SCHULZE u. A. LIKIERNIK aus Haferkeimlingen darg[illegible] war. Die Pflanzen gediehen, jedoch schlechter, als wenn sie mit Calciumph[illegible] genährt waren. Um die durch allmähliche Zers. des Lecithins entstehende P[illegible] quelle möglichst zu vermeiden, wurden die Nährlsgg. öfters erneuert. (Si[illegible] Akad. Wiss. Wien. Math.-nat. Kl. **104**. 712—22; Centr.-Bl. f. Physiol. **10**. 25[illegible] Ref. CZAPEK.) SIEGFR[illegible]

H. Molisch, *Die Ernährung der Algen. (Süfswasseralgen. I. Abhandlung)* [illegible] den Verss. dienten Algen aus der Gruppe der Chlorophyceen: Mikrothamnion [illegible] zingianum, Stichococcus, Ulothrix, Protococcus, Spirogyra und Vaucheria. Die [illegible]

wurden mit sterilisierter Platinöse auf folgende Nährlsgg. übergeimpft: 1. Komplete Nährlsg.: 250 ccm W., 0,2 g $H(NH_4)_2PO_4$, 0,1 g H_2KPO_4, 0,1 g $MgSO_4$, 0,1 g $CaSO_4$, zwei Tropfen 1%ig. Eisenvitriollsg. — 2. Kalkfreie Lsg.: Wie 1., aber ohne Gips. — 3. Phosphorfreie Lsg.: 250 g W., 0,2 g KNO_3, 0,1 g $MgSO_4$, 0,1 g $CaSO_4$, zwei Tropfen 1%iger Eisenvitriollsg. — 4. Stickstofffreie Lsg.: Wie 1., aber ohne $H(NH_4)_2PO_4$. — 5. Kalifreie Lsg.: Wie 1., aber ohne H_2KPO_4. — 6. Magnesiumfreie Lsg.: Wie 1., aber ohne $MgSO_4$. — 7. Schwefelfreie Lsg.: 250 g W., 0,2 g $H(NH_4)_2PO_4$, 0,1 g H_2KPO_4, 0,1 g $Mg(NO_3)_2$, 0,1 g $Ca_3(PO_4)_2$, zwei Tropfen 1%iger Eisenvitriollsg. — 8. Eisenfreie Lsg.: Wie 1., aber ohne Eisenvitriol. Jedes Kölbchen von 250 ccm Inhalt wurde mit 50 ccm Nährlsg. beschickt. Die Kölbchen waren mit Paraffin überzogen und mit einem Wattepfropfen verschlossen.

Mikrothamnion, Stichococcus, Ulothrix und Protococcus entwickelten sich nur in der kompleten Lösung 1. und der kalkfreien Lsg. 2. reichlich, in allen anderen Nährlsgg. nur minimal. Diese Algen können also ohne Kalksalze leben, deshalb sind letztere entgegen der Annahme Böhm's nicht nötig zum Aufbau der vegetabilischen Zellhaut, noch, wie Loew glaubt, zum Aufbau des Zellkernes u. der Chloroplasten. Da sie in stickstofffreier Nährlsg. nicht gediehen, können sie nicht den atmosphärischen Stickstoff assimilieren. — Spirogyra und Vaucheria entwickelten sich in der kalkfreien Nährlsg. nicht; ihr Absterben wurde durch Zusatz von Strontiumchlorid verlangsamt, aber nicht aufgehoben. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien. Math.-nat. Kl. **104**. 783—800. Oktober 1895; Centr.-Bl. f. Physiol. **10**. 258—59. 25/7. Ref. Czapek.)
Siegfried.

A. Bach, *Über den chemischen Mechanismus der Reduktion der Nitrate und der Bildung quaternärer Stickstoffverbindungen in den Pflanzen.* Der N der von den Pflanzen verarbeiteten Stickstoffverbb. enstammt gröfstenteils den im Boden enthaltenen Nitraten, welche im pflanzlichen Organismus eine Reduktion erfahren. Aus verschiedenen Gründen ist es wahrscheinlich, dafs zunächst aus den Nitraten Salpeters., bezw. salpetrige S. frei gemacht werden u. diese dann der Reduktion erliegen. Die energischste Reduktion findet in den Blättern statt, wo gleichzeitig durch Zers. der Kohlens. reichlich Formaldehyd vorhanden ist. Bei der Reduktion von Salpeters. u. salpetrige S. durch schweflige S. bildet sich Hydroxylamin offenbar durch einfache Subtraktion von O. Aus Salpeters. bildet sich allmählich salpetrige S., O=N—OH, durch Verlust von O; und weiter untersalpetrige S., O=NH, in welcher der H schon direkt an N gebunden sein mufs. Durch erneute Subtraktion von O würde die Gruppe =NH übrigbleiben, welche ohne weiteres H_2O binden könnte, um Hydroxylamin zu bilden. Die Wirkung des Formaldehyds auf salpetrige S. mufs analog derjenigen der schwefligen S. sein, nur dafs sich aus Hydroxylamin und Formaldehyd Formaldoxim, CH_2=NOH, bilden würde, und aus diesem könnte sich bei dem Bestreben der Oxime, sich in Amide umzuwandeln, Formamid, CHO.NH_2, bilden. Die Hypothese, nach welcher Formaldoxim u. Formamid die ersten quaternären Glieder der Reduktion der Nitrate in den Pflanzen sein würden, scheint demnach der logische Schlufs aus bekannten Thatsachen zu sein. Vf. liefs nun salpetrige S. u. Formaldehyd bei 80° auf einander einwirken. Unter heftiger Rk. entwickelte sich CO_2, NO, N_2O, N u. ein äth. riechendes, mit grünlicher Flamme brennendes Gas. Beim Destillieren im Vakuum gingen Formaldehyd, Ameisens. und Methylalkohol über; in der Retorte blieben einige Tropfen eines gelblichen, nach Caramel riechenden Öles (polymerisiertes Trioxymethylen, $([(CH_2O)^3]^2)$, u. einige sehr zerfliefsliche Krystalle (Ammoniumnitrat) zurück. Mit kaustischem Kali behandelt, entwickelte der Rückstand geringe Mengen von Ammoniak und Methylamin. Mit Trioxymethylen wurden annähernd dieselben Prodd. erhalten. In einer grofsen Reihe von Verss. mit stets veränderten Versuchsbedingungen wurde nur einmal eine schwache Rk. auf Formaldoxim im Destillat er-

halten. Augenscheinlich zersetzte sich dasselbe in demselben Maſse, wie es entstand. Endlich gelang es Vf., wägbare Mengen zu erhalten, als er 5 g Trioxymethylen in 100 ccm Ä. 25 Stunden lang bei 20° mit einem sehr langsamen Strome von Stickoxydgas behandelte, welch letzteres durch Zers. von salpetrigsaurem Natron mit konz. Schwefels. erhalten wurde. Filtriert und sich selbst in unverschlossenen Probierröhrchen überlassen, lieſs die äth. Lsg. eine weiſse, dem Glas anhaftende Substanz ausfallen. Die Lsg. gab nach sorgfältigem Dekantieren und Neutralisieren die Rkk. des Formaldoxims. Der genannte Nd. wurde als Trioximidomethylen charakterisiert. Des weiteren beschreibt Vf. seine Verss., in entsprechender Weise Formamid zu erhalten; indessen bedürfen dieselben noch weitgehender Förderung, ehe nennenswerte Resultate zu verzeichnen sein dürften. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1499 bis 1502. [22/6.].) Haefcke.

R. M. Horne, *Die verzögernde Wirkung der Calcium-, Strontium- u. Bariumsalze auf die Blutgerinnung.* Blut vom Ochsen, Schwein, Schaf und Kaninchen, dem 0,5 % u. mehr l. Calcium-, Barium- oder Strontiumsalz zugesetzt wurden, gerann viel später nach dem Austritt aus den Blutgefäſsen als normales, so Blut, das 0,5% $CaCl_2$ enthielt, erst nach drei Stunden, solches mit 2—3% erst nach mehreren Tagen. Die Bariumsalze besitzen die gröſste verzögernde Wirkung, schon ein Zusatz von 0,25% $BaCl_2$ ist wirksam. $Ca(OH)_2$ beeinfluſst die Gerinnung nicht, $Sr(OH)_2$ wenig, $Ba(OH)_2$ erheblich. Entgegen dieser verzögernden Wirkung der Calcium-, Barium- u. Strontiumsalze wirkt Verdünnen mit destilliertem W., Zusatz von Oxalat und Erwärmen auf 30—40°; Zusatz von NaCl und KCl zu 0,7% und mehr befördert die gerinnungshemmende Wirkung der Salze der Erdalkalimetalle. (Journ. of Physiol. **19**. 356; Centr.-Bl. f. Physiol. **10**. 262—63. 25/7. Ref. Löwy.) Siegfried.

C. A. Mitchell, *Zusammensetzung des Menschenfettes.* Das Menschenfett ist seit Chevreul's und Heintz's Arbeiten nicht wieder genau untersucht worden. Chevreul fand, daſs es aus einem Oleïn und Stearin bestehe, u. daſs sich letzteres vom Hammelstearin dadurch unterscheide, daſs es Margarins. und nicht Stearins. liefere. Nach Heintz zeigt das Menschenfett eine komplexere Zus. u. enthält auſser den Glyceriden der Öls. u. Palmitins. noch geringe Mengen von Glyceriden mehrerer anderer SS., darunter einer flüssigen S. — Vf. schmolz Menschenfett bei möglichst niederer Temperatur aus dem Gewebe aus und erhielt ein fahlgelbes Fett, das etwas geringere Konsistenz als Butterfett zeigte. Beim Umkrystallisieren aus Ä. blieb ein geringer kryst. Nd., F. 51,5°, der demjenigen aus Schmalz ähnlich war. — Die Analyse des Fettes ergab folgende Werte:

Fett.		Fettsäuren.	
D^{25}_{25}	0,9033	F.	35,5°
F.	17,5°	E.	30,5°
E.	15,0°	Jodzahl	64
Verseifungszahl	195	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	92,1
Verseifungszahl, Äquivalent	287	Jodzahl der festen Fettsäuren	37
Reichert-Meissl'sche Zahl	0,6		
Säurezahl	6,3		
Br-Erhitzungswert	11,3°		
Br-Jodwert 11,3 × 5,5	62,15		
Hübl'sche Jodzahl	61,5		

Nach Twitchell's Modifikation von Jean's Verf. der fraktionierten Fällung der Fettss. wurden ermittelt: 50,2% feste SS. und 49,8% flüssige Säuren. Die SS. vom Filtrat des Pb-Acetatniederschlages schm. bei 15°, während diejenigen aus dem Nd. bei 35,5° schm. und das Molekulargewicht 278 zeigten. Hieraus berechnen sich:

Flüssige Säuren im Filtrat	49,8%
Flüssige Säuren im Nd. als Ölsäure berechnet . .	20,6 „
Summe der flüssigen Fettsäuren	70,4 „
Aus der Jodzahl dagegen berechnen sich	90,9 „

Die flüssigen SS. scheinen vorwiegend aus Öls. mit einem geringen Gehalt einer noch mehr ungesättigten S., vielleicht Linols., zu bestehen. Das Molekulargewicht der SS. des Pb-Nd. von 278 spricht für die Ggw. von Stearins. oder einer anderen hochmolekularen festen S.; da aber durch Krystallisation aus 70%ig. A. eine feste S. vom F. 50,5° erhalten wurde, und dieser F. niedriger liegt, als der irgend eines Gemisches von Stearins. und Palmitins., so scheint noch Myristins. zugegen zu sein. Außer Palmitins. dürften nur geringe Mengen Stearins. und Myristins. vorliegen. (Analyst **21**. 171—73. Juli. [6/5.*] London.) HEFELMANN.

E. Duclaux, *Über die gefrorene Milch.* Neuerdings läßt man Milch, um sie auf weite Entfernungen transportieren zu können, gefrieren. So versendet die Firma GILLAY in Lille nach Paris Milch, die nach voraufgegangener Pasteurisation bei —25° gefroren ist, als Prismen in Metallgefäßen. Die Analysen des inneren und äußeren Teiles dieser parallelepipedförmigen Prismen ergaben, daß beide die Bestandteile der Milch annähernd im normalen Verhältnisse enthielten, daß aber der innere Teil konzentrierter als der äußere war. Vf. glaubt, daß aus der gefrorenen M., bei der nur das W. gefroren ist, allmählich die nicht gefrorenen Teile, suspendierte Substanzen u. konz. Lsg., nach dem Inneren wandern. Nur die Fettkügelchen, welche bei dem Gefrieren den Eiskrystallen fest anhaften, bleiben gleichmäßig im Prisma verteilt.

Wurden Prismen gefrorener Milch allmählich aufgetaut u. die abtropfenden Flüssigkeitsmengen nach einander aufgefangen u. analysiert, so zeigte sich, wie zu erwarten, daß die ersten abtropfenden Partien wesentlich reicher an gel. u. suspendierten Bestandteilen waren, als die späteren. Nur die Fettkügelchen hafteten den bleibenden Eiskrystallen hartnäckig an, so daß die einzelnen Fll. annähernd gleiche Mengen derselben enthielten. Bei der Verwendung der gefrorenen Milch zu Nährzwecken ist also darauf zu achten, daß die Prismen vollständig aufgetaut werden, da bei teilweisem Schmelzen eine Milch von wechselnder Zus. erhalten wird. — Es ergiebt sich die Möglichkeit, durch Gefrieren und teilweisem Auftauenlassen eine kondensierte Milch herzustellen. Die Verss. des Vfs. lieferten in ökonomischer Hinsicht nicht völlig befriedigende Resultate, doch machen sie eine vorteilhafte Herstellung kondensierter Milch in der Technik bei Benutzung vorzüglicher Zentrifugen wahrscheinlich. (Ann. Inst. Pasteur **10**. 393—402. 25/7.) SIEGFRIED.

P. Holdefleiß, *Die Bedeutung des verdauten Anteils der Rohfaser für die tierische Ernährung.* Um zu erforschen, in welcher Weise die Lsg. der Cellulose im Verdauungsapparat der Wiederkäuer erfolgt, stellte Vf. zunächst Versuche über die Einw. von Verdauungssäften auf Rohfaser an. Bei Verwendung von Schleimhautextrakt des Blinddarmes eines Schafes und von Inhalt des Pansens oder des Blinddarmes eines Schafes, welche durch Seihtücher abgepreßt und dann filtriert waren, konnte Vf. eine lösende Wirkung nicht feststellen. Wohl aber als die Säfte unter Vermeidung des langen Filtrierens hergestellt wurden, wobei sie offenbar ihre Wirksamkeit einbüßten. Der Pansen eines Schafes wurde auf einem Seihtuch mit 500 ccm einer 0,25%igen Carbollsg. übergossen, öfter durchgeknetet und dann ausgepreßt. Der erhaltene Saft erwies sich als wirksam. In gleicher Weise wurde ein wirksamer Blinddarmsaft hergestellt. Zur Gewinnung eines normalen Labmagensaftes wurde die Schleimhaut in kleine Stücke zerschnitten, mit 3 l dest. W., 100 ccm 10%iger Salzs. u. 3 g Salicyls. übergossen, die Fl. nach zweistündigem Stehen durch Flanellbeutel gegossen und fitriert. Die Resultate der mit diesen Lsgg. angestellten Verdauungsverss. sind die folgenden:

	Angewendete Rohfasermenge	Verlust an Rohfaser	Entwickelte Gase		
			Kohlensäure	Kohlenwasserstoffe	
				Kohlenstoff	Wasserstoff
Pansensaft mit Rohfaser . .	1,542	0,338	0,563	0,0255	0,5005
Pansensaft mit Stärke . . .	—	—	0,937	0,0659	0,021
Labmagensaft mit Rohfaser .	2,524	0,172	Keine Gasentwicklung		
Blinddarmsaft mit Rohfaser .	3,488	0,705	0,103	0,0052	0,0001
Blinddarmsaft mit Rohfaser .	2,335	1,676	0,906	0,0074	—
Blinddarmsaft mit Rohfaser .	2,827	1,177	—	—	—
Blinddarmsaft mit Rohfaser .	3,984	1,774	0,242	0,0125	0,0088
Blinddarmsaft ohne Rohfaser.	—	—	0,0843	0,0244	0,0076
Blinddarmsaft ohne Rohfaser.	—	—	—	—	—

Die Rohfaser wird im Labmagen nicht verdaut, sondern im Pansen u. vorzugsweise im Blinddarm. Sie wird teils mit Hilfe von Gärung direkt gelöst, teils in leichter l., dem Amyloid ähnliche Zwischenprodd. übergeführt. Ob diese Zwischenglieder nur durch Hilfe der Gärung oder direkt durch die Verdauungssäfte oder durch das vereinte Wirken beider Faktoren entstehen, ist aufzuklären. — Den Wert der verdauten Rohfaser für die Ernährung suchte Vf. durch Fütterungsversuche mit Hammeln festzustellen, wobei der Stickstoffumsatz als Mafsstab für die Wirkung des Futters diente. — In der ersten Periode erhielt das Versuchstier täglich 1800 g Wiesenheu, welche Menge in den Vorversuchen sich als die geeignetste erwiesen hatte, damit das Tier keinen Hunger leide und auch keine zu grofsen unverzehrten Reste lasse. In der zweiten Periode erhielt das Tier nur die Hälfte Heu und statt der anderen Hälfte 138 g Erdnufskuchen, 330 g Kartoffelstärke, 78 g Zucker, 6 g Kochsalz. In einer dritten Periode wurde die Stärke durch Rohfaser ersetzt, und zwar kam der aus rein leinenen Lumpen hergestellte Halbstoff einer Papierfabrik zur Verwendung. Der Schmackhaftigkeit wegen wurde die Zuckergabe beibehalten. Das Kraftfutter (wie in Periode 2) wurde bei jeder Mahlzeit mit der Rohfaser (360 g pro Tag) und 500 ccm W. angerührt. In einer vierten Periode endlich erhielt der Hammel dasselbe Futter wie in den vorhergehenden Perioden mit Ausnahme der Stärke und der Rohfaser. Die Resultate aller Perioden waren:

	Trockensubstanz. Gramme	Stickstoff. Gramme	Rohproteïn. Gramme	Fett. Gramme	Stickstofffreie Extraktstoffe. Gramme	Rohfaser. Gramme	Asche. Gramme
Periode I. Heufütterung.							
Tägliche Futteraufnahme . .	1037,31	19,117	119,51	27,91	481,01	327,28	81,60
Im Kot ausgeschieden . . .	486,28	8,238	51,49	16,15	204,59	155,36	58,69
Verdaut	551,03	10,879	68,02	11,76	276,42	171,92	22,91
Periode II. Stärkefütterung.							
Tägliche Futteraufnahme . .	768,16	15,031	93,94	21,39	447,08	156,03	49,71
Im Kot ausgeschieden . . .	266,35	5,492	34,33	8,32	110,46	78,55	34,69
Verdaut	501,81	9,539	59,61	13,07	336,62	77,48	15,02
Periode III. Cellulosefütterung.							
Tägliche Futteraufnahme . .	813,83	15,138	94,61	22,90	311,41	331,00	53,91
Im Kot ausgeschieden . . .	294,89	6,316	39,48	7,76	112,95	95,69	39,01
Verdaut	518,94	8,822	55,13	15,14	198,46	235,31	14,90

Die tägliche Stickstoffausscheidung im Harn betrug in der ersten Periode 8,450 g, in der zweiten Periode 7,847 g, in der dritten Periode 7,617 g. In allen Perioden war demnach etwas N im Körper angesetzt, am meisten in der ersten Periode. Obwohl in der dritten Periode weniger N aufgenommen wurde, als in den beiden anderen, war doch der Stickstoffansatz im Körper verhältnismäfsig gröfser als in der zweiten. Die Rohfaser hatte also jedenfalls die Stärke vollständig ersetzt. — Vf. berechnet das Wertverhältnis der Rohfaser zu den stickstofffreien Extraktstoffen durchschnittlich = 80 : 100. (Berichte a. d. phys. Lab. und d. Vers.-Anst. d. landw. Inst. d. Univ. Halle. Heft **12**. 52; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 372—79. Juni. [Referent HÖFT.].) HAEFCKE.

G. Tammann, *Die Thätigkeit der Niere im Lichte der Theorie des osmotischen Drucks.* Die Bestandteile des Harns sind im Blute fertig gebildet vorhanden und werden in der Niere nur aus dem Blute abfiltriert. Es lassen sich nun aus der Lehre vom osmotischen Druck Folgerungen ziehen, durch die der Kreis von Möglichkeiten, auf welchen Wegen die Bildung des Harns aus dem Blute erfolgt, wesentlich eingeschränkt wird, so dafs den Erklärungsversuchen ein gewisser Weg gewiesen wird, indem bestimmte, an sich möglich erscheinende Erklärungen ausgeschlossen werden. Durch Gefrierpunktsbestimmungen und unter Zuhilfenahme von analytischen Bestimmungen der Zusammensetzung des Blutes berechnet der Vf., dafs der osmotische Druck des Blutes bei 36° 7,7 Atmosphären beträgt, wovon 6,6 Atm. auf anorganische, 1,1 Atmosphären auf organische Stoffe entfallen. Insbesondere ist der osmotische Druck der Eiweifsstoffe 6 mm, der gelösten CO_2 20 mm, des Traubenzuckers (0,05—0,01 %) 50—100 mm, des Harnstoffs (0,01—0,05 %) 30—180 mm, des Kreatins (0,03—0,1 %) 110—360 mm.

Der Blutdruck im Kapillarknäuel des Glomerulus beträgt etwa 84 mm, der Druck im Urether beträgt 64 mm. Es besteht also nur ein Druckunterschied von 20 mm. Dieser Unterschied wird dadurch ausgeglichen, dafs der osmotische Druck im Blute 20 mm höher ist, als der im Urether. Es ist mithin nicht möglich, dafs im Glomerulus nur W. abgeprefst wird, da hierzu ein Druck von 7,7 Atmosphären erforderlich wäre. Die Wände des Glomerulus müssen demnach für die Salze und für den gröfsten Teil der organischen Blutbestandteile durchlässig sein. Nur zur Trennung des Eiweifses, dessen osmotischer Druck im Blut 6 mm beträgt, reicht die Druckdifferenz aus; die übrigen 14 mm Druckdifferenz finden dadurch ihre Erklärung, dafs die Konzentration der Nichteiweifsstoffe des Filtrats etwas geringer ist, als die des Blutes. Gegen die Annahme einer Filtration wird von HEIDENHAIN der Umstand angeführt, dafs bei Abklemmung der Nierenvenen die Harnmenge abnimmt, während doch die Drucksteigerung eine Zunahme des Harns bedingen müfste. Der Vf. erklärt diese Thatsache dadurch, dafs bei Störung der Zirkulation des Blutes, infolge der Abpressung von eiweifsfreiem Filtrat, eine Zunahme der Eiweifsstoffe u. der übrigen, die Wand nur teilweise passierenden Stoffe an der filtrierenden Wand eintritt, die durch den Mangel an Bewegung in der Fl. bestehen bleibt. Hierdurch steigt der osmotische Druck des Blutes in der Nähe der Innenseite der Wände und erreicht sehr schnell die Höhe des Blutdruckes, so dafs die Filtration sistiert wird. ROBERT hat auf Veranlassung des Vfs. Ochsennieren von Lsgg. durchströmen lassen, die Rohrzucker, Harnstoff oder Gummi arabicum neben 0,75 % Chlornatrium enthielten, und immer bei Abklemmung der Nierenvene eine Zunahme des Filtrats beobachtet. Für diese Stoffe ist die Wand der Glomeruli durchlässig, und deshalb tritt keine Konzentrationsvermehrung an der Innenwand ein, so dafs die Wirkung der Zunahme des äufseren Druckes durch keine Zunahme des osmotischen Druckes an der Innenseite der filtrierenden Wand aufgehoben wird. Das Auftreten von Eiweifs im Harn bei Verschlufs der Nierenvene findet in der Drucksteigerung, die vielleicht Lückenbildung zwischen den Epithelzellen verursacht, seine Erklärung.

Das Glomerulusfiltrat ist noch kein Harn. Damit es in solchen übergeht, müssen entweder sehr grofse Mengen W. aus dem Filtrat in das Blut diffundieren, oder es mufs das Filtrat Harnstoff u. Salze aus dem Blute aufnehmen, Traubenzucker an dasselbe abgeben. Die Resorption von W. durch das Blut ist unmöglich. Der osmotische Druck des Blutes ist nur 20 mm höher als der des Glomerulusfiltrats, andererseits aber ist der äufsere Druck des Blutes in den Kapillaren 37 mm, der des Glomerulusfiltrats Null. Da das Blut nur 0,1% Harnstoff enthält, so müfsten sehr grofse Wassermengen aus dem Blut in den Glomerulis abgeschieden werden, wodurch die Konzentration des Blutes sehr steigen würde, und fast dieselben Wassermengen müfsten dann in den tubulis contortis wieder von dem Blute aufgenommen werden, was sehr unwahrscheinlich ist. Aus diesen und anderen Gründen ist die Konzentration des Glomerulusfiltrats durch einen Resorptionsstrom als ausgeschlossen zu betrachten. Unentschieden bleibt, wie die Aufnahme von Harnstoff, die Abgabe von Traubenzucker und von Salzen seitens des Glomerulusfiltrats erfolgt. (Z. Physik. Chem. **20**. 180—97. 14/7.) BODLÄNDER.

E. Duclaux, *Verdauung ohne Bakterien.* NUTTAL und THIERFELDER haben gezeigt (**96**. I. 118 u. II. 50), dafs Meerschweinchen ohne Bakterien leben und an Gewicht zunehmen, also die Nahrung verdauen und assimilieren können. Vf. verwahrt sich dagegen, dafs er diese Möglichkeit geleugnet hätte, und teilt eigene Verss. an Meerschweinchen mit, die gleiche Resultate lieferten. Wenn somit tierisches Leben ohne Bakterien möglich ist, mufs erst noch festgestellt werden, inwieweit die Thätigkeit der Bakterien, die im gewöhnlichen Leben stets statt hat, nützlich ist. Cellulose wird nicht durch Enzyme verdaut, sondern nur durch Bakterien gel. Dafs bei dem sterilen Tiere die Vorgänge im Verdauungstraktus wesentlich anders verlaufen, als im normalen, ergiebt sich aus dem Umstande, dafs die Fäces der sterilen Tiere nicht Phenol, Kresol, Indol, Skatol und Brenzkatechin enthalten. (Ann. Inst. Pasteur **10**. 411—14. 25/7.) SIEGFRIED.

A. Chauveau, *Über die Abhängigkeit des Energieverbrauchs im Muskel von dem Grade der Verkürzung, welche er bei der Arbeit erleidet, nach dem respiratorischen Gaswechsel. Der Verbrauch für ein und dieselbe geleistete äufsere Arbeit ist um so geringer, je näher der Muskel seiner Maximallänge ist, wenn er sich verkürzt, um zu arbeiten.* Wenn ein Muskel ein Gewicht hebt, hat er dasselbe nicht nur auf die betreffende Höhe zu befördern, sondern er mufs es auch während dessen tragen. Deshalb wächst in demselben Mafse, wie die Elastizität des Muskels die zur Hebung verwendete Energie mit zunehmender Verkürzung. Hieraus folgt, dafs ein Muskel zum Heben ein und desselben Gewichtes mehr Energie verbraucht, wenn er verkürzt, als wenn er ausgestreckt in dem Augenblicke, wenn er zu heben beginnt, ist. Diesen Satz stützt Vf. durch Verss., bei denen die produzierte Kohlens. u. der respiratorische Quotient vor, während und nach der Arbeit mit verkürztem u. nicht verkürztem Muskel bestimmt wurden. — Während der Arbeit stieg auch hier der respiratorische Quotient von 0,752 auf 0,941 u. 0,924, näherte sich also sehr der 1, dem theoretischen Quotienten bei Verbrennung der Kohlehydrate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 151—55. [20/7.*].) SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

B. Alexander-Katz, *Untersuchungen der Luft in den städtischen Schulen zu Görlitz.* Diese Unterss. wurden im Sommer 1895 und Winter 1896 mit Rücksicht auf den Einflufs der Heizung und der Wirkung der vorhandenen Ventilationseinrichtungen ausgeführt und erstreckten sich auf den Kohlensäuregehalt der Luft

in den Schulklassen. Proben wurden vor Beginn des Unterrichts am frühen Morgen u. kurz vor Schlufs des Vormittagsunterrichtes entnommen. Die Methode der CO_2-Best. war die PETTENKOFER'sche. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Auf Grund seiner Ergebnisse stellt Vf. eine Reihe von Sätzen, die Reinhaltung der Luft in Schulräumen betreffend, zusammen u. empfiehlt gröfstenteils bereits bekannte schulhygienische Mafsnahmen. Vf. gedenkt seine jedenfalls verdienstvollen Unterss. auch auf die Bestimmung der Feuchtigkeit u. des Keimgehaltes der Klassenluft auszudehnen. (Centr.-Bl. f. Nahr.- u. Genufsmittel-Ch. **2.** 198—203. 26/6. Öffentl. chem. Lab. d. Vfs. Görlitz.) PROSKAUER.

Cl. Winkler, *Über den Einflufs des Wasserdampfgehaltes saurer Gase auf deren Vegetationsschädlichkeit.* Bisher fehlte es an einer Erklärung der durch Abgase der Ringofenziegeleien hervorgerufenen Vegetationsschädigungen. Die Unters. der Abgase eines Ringziegelofens ergab in Volumprozenten 0,074 SO_2; 0,023 HCl und den ungemein hohen Wassergehalt von 14,731. Bei Austritt dieser mit Wasserdampf überladenen Gase in die freie Luft erfolgt Kondensation zu einem die SS. enthaltenden Nebel und Betauung der Umgegend durch denselben. Diesem Vorgange schreibt Vf. die beobachteten Vegetationsschäden zu. Für die untersuchte Ziegelei berechnete sich unter Annahme vollständiger Kondensation des Wasserdampfes und der SS. ein tägliches Entweichen von 2900 l W. mit 34 g SO_2 und 4 g HCl im Liter aus dem Ringofen. Zur Beseitigung der schädlichen Wirkung dieser Gase schlägt Vf. vor, dieselben vor dem Eintritt in den Schornstein zwecks Kondensation durch eine mit wasserberieseltem Ziegelgitterwerk ausgesetzte Kammer zu leiten. Das saure W. wird dann mit CaO neutralisiert, bezw. direkt Kalksteine in die Kammer gegeben. Analog würde die Entfernung saurer Gase in anderen Betrieben durch reichliches Beladen mit Wasserdampf und folgende Kondensation sich erzielen lassen. (Z. Angew. Ch. **1896.** 370—74. 1/7. [1/6.*].) SCHMITZ-DUMONT.

J. Hargreaves, *Elektrolytische Reinigung des Abwassers von zymotischen Giften.* Vf. schlägt vor, die Kanalisationsanlagen der Städte durch elektrolytisch aus Kochsalz erzeugtes Cl zu desinfizieren, wodurch zugleich schädliche u. übelriechende Gase zerstört, sowie Ratten u. anderes Ungeziefer getötet würden. Nach der aufgestellten Kalkulation würden die Betriebsunkosten durch den Erlös für die aus dem NaCl bei dem Prozefs gewonnene Soda so ziemlich gedeckt werden. Gröfsere Anlagen würden sogar mit Gewinn arbeiten. Eine Tonne Rohsalz würde 12 Zentner Cl liefern, an Wirkung gleich 33 Zentnern Chlorkalk bei einem Verhältnis der Kosten von etwa 3,5 : 11. Die durch das Cl erzielte völlige Sterilisierung und Beseitigung des üblen Geruches würde alle Übelstände beseitigen, welche zur Zeit dem Betrieb von Rieselfeldern mit Abwässern anhaften. (Elektrochem. Ztschr. **3.** 97—100. 1/8.) SCHMITZ-D.

Benno Kohlmann, *Zur Frage der Reinigung von Sielwässern mit Kalk.* Im allgemeinen hat die Verwendung von Kalk als Klärmittel für Sielwässer immer noch die meiste Verbreitung. Enttäuschungen bei dieser Reinigungsart sind teils auf zu hohe Anforderungen an das Klärsystem, teils auf unsachgemäfse Anwendungsweise zurückzuführen. Als zu weitgehend erachtet Vf. die Forderung, dafs durch Kalk alle Bakterien abgetötet werden sollen, ja er vertritt sogar die Ansicht, dafs man mit Rücksicht auf die Selbstreinigung der Flüsse durch Wasserpflanzen, Bakterien, Licht und O von einer Verminderung oder Abtötung der Bakterien durch Chemikalien ganz abstrahieren müsse. Die Einw. des Kalkes auf die Sielwässer ist je nach der Natur der Wässer und der Art des Klärsystems verschieden; unter allen Umständen ist zu fordern, dafs Kalk den üblen Geruch beseitige. Kalk in Form von Kalkmilch angewandt, wirkt unvollkommen, da in dieser ein Teil des wirksamen Agens durch Umwandlung in $CaCO_3$ bereits chemisch unwirksam geworden ist. Weit günstiger erscheint a priori die Verwendung eines gesättigten *Kalkwassers*, das bei Sielwässern

prompt die Geruchsbelästigung beseitigt und die Bildung einer flockigen, schwach gefärbten Kalkseife hervorruft, welche nach einiger Ruhe auf dem klaren Sielwasser schwimmt. Allerdings ist beim Gebrauch des Kalkwassers zunächst mit einem gröſseren Wasserbedarf zu rechnen, der sich aber in der Folge verringern würde, wenn man die gereinigten Sielwässer zur Darst. des Kalkwassers benutzen könnte. Man l. 1 g Kalk mit 300 ccm W. durch 40 Min. langes Schütteln, alsdann hat man eine Lsg. von 1 Tl. CaO in 715 Tln. W. Hierbei bleibt die reichliche Hälfte des CaO ungel., die zur nächsten Operation verwendet wird. Löst man eine geringere Menge CaO in der gleichen Menge W., so ist der Zeitaufwand relativ weit gröſser. — Die Unterss. werden fortgesetzt. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 3. 183—86. Leipzig-Reudnitz.) HEFELMANN.

Frédéric Seiler, *Von der bakteriologischen Reinheit eines Trinkwassers.* Vf. kritisiert ein Gutachten von V. J. KELLER über den chem. und bakteriol. Befund eine Quellwassers im Hauensteintunnel. KELLER gab auf Grund des Befundes von N_2O_3 im W. sein Urteil dahin ab, daſs das betr. W. trotz seiner Keimfreiheit durch fäkalienhaltige Abwässer verunreinigt sein müsse. KELLER will nur die geologische Unters. für die Beurteilung des Grundwassers als maſsgebend aufstellen, denn jene Untersuchungsmethode hat sich nach dem Sammelgebiete und dem bisherigen Laufe der Quelle umzusehen und dabei die Möglichkeit der Infektion derselben auch für spätere Zeiten ganz besonders ins Auge zu fassen. Vf. legt sich die Vorgänge im Untergrunde folgendermaſsen aus: Wenn in einem W. sich ein Fäulnisprozeſs entwickelt, so entstehen durch Zers. der N-haltigen, organischen Substanzen NH_3, N_2O_3 und N_2O_5. Durch Oxydation nach Beendigung der Fäulnis werden die sämtlichen N-Substanzen in N_2O_5 umgewandelt. Die Mikroorganismen, die diese Zers. bewirkt haben, gehen mit dem Ende des Oxydationsprozesses zu Grunde; das W. hat sich selbst gereinigt, wie es bei Fluſs- und Seewasser der Fall ist. Ein W., das viele Bakterien enthält, wie es beim Abwasser vorkommt, weist fast immer N_2O_5, N_2O_3 und NH_3 nebeneinander auf. Das Gegenteil findet gewöhnlich bei Wässern, die bakterienarm sind, statt. Ist aber einem W. der Luftzutritt teilweise oder ganz entzogen, so wirken die Bakterienarten als Reduktionsmittel, es bildet sich N_2O_3 und schlieſslich NH_3; die Bakterienarten vermehren sich. Die Richtigkeit des Gesagten will Vf. durch die Unters. des W. aus einem See oder Reservoir nachweisen, in denen an der Oberfläche und bis zu 30 cm vom Boden mehr oder weniger Nitrate, keine direkt nachweisbaren Nitrite und höchstens Spuren von NH_3 gefunden werden. In der untersten, schlammhaltigen Schicht dagegen sind bedeutende Spuren von N_2O_3 u. NH_3. Beide Proben liefern beim Stehen andere Resultate, das den oberen Schichten entnommene W. enthält nur Spuren von „Ammoniaknitriten", die andere Probe dagegen neben groſsen Mengen von N_2O_3 noch bedeutende Spuren von NH_3. Enthält also ein W. nur wenig Bakterien, und namentlich keine pathogenen Arten, so ist das für den Vf. ein Beweis, daſs es rein ist, auch wenn Spuren von Nitriten vorhanden sind. Bei Quellen findet man häufig Nitrite, die aus den atmosphärischen Niederschläge herstammen. Wenn man auch den obigen Ausführungen des Vfs. nicht überall beistimmen kann, weil in einem Oberflächenwasser ganz andere chem. u. physik. Vorgänge sich abspielen, als im Grundw., so enthält wenigstens sein zweiter Schluſssatz auch wieder etwas Richtiges. Derselbe geht dahin, 1. daſs man aus dem Vorhandensein von N_2O_3 und NH_3 höchstens den Schluſs ziehen kann, daſs das W. Reste von einer früheren Verunreinigung enthält und daher verdächtig sein kann. 2. Sind aber keine Bakterien darin vorhanden, so beweist dies, daſs die Bodenfiltration so wirksam war, daſs Krankheitserreger in das Grundwasser nicht durchgelassen werden.

Schlieſslich empfiehlt Vf., sich für die Nitritrk. frischer Lsgg. von Jodkalium u.

Stärke zu bedienen, bezw. beide getrennt aufzubewahren und erst kurz vor dem Gebrauch zu mischen. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34.** 249—51. 10/7.) PROSKAUER.

A. v. Asbóth, *Magnesiumsulfat als Konservierungsmittel.* Bei einer Familie hatten sich nach Verspeisung von Schinken heftige mit Darmkrämpfen verbundene Diarrhöen eingestellt. Es ergab sich als Ursache der Erkrankung, dafs der Schinken mit einem stark $MgSO_4$-haltigen Salz konserviert worden war. (Chem.-Ztg. **20.** 496—97.) HEFELMANN.

Tretzel, *Zur Beurteilung von Weinessig.* Aus dem Vergleich zweier Handelsweinessigproben mit einem selbst bereiteten Weinessig ergab sich ein stark abweichendes Verhalten in den Gehalten an Weinstein, Extrakt und Asche Der Vf. stimmt den Angaben K. FARNSTEINER's (**96.** I. 878) bei, nach denen sich bei der Weinessigbildung eher die Extraktbestandteile, als die Mineralstoffe des Weines vermindern, und nach denen die Abwesenheit von Weinstein in einem Weinessig noch kein Kriterium dafür abgiebt, dafs der Essig nicht aus Wein bereitet worden sei. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3.** 186—87. Karlsruhe. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

Aimé Girard, *Über den Nährwert von Brot aus Mehlen verschiedener Feinheit.* Es ist die Annahme weit verbreitet, dafs die groben Mehle ein Brot von gröfserem Nährwert geben, als die feinen, dafs Schwarzbrot mehr Eiweifs enthalte, als Weifsbrot. Diese Annahme stützt sich auf die Thatsache, dafs die im groben Mehl enthaltenen Reste der Kleie einen gröfseren Prozentgehalt an Gluten besitzen, als das ganze Korn. Die Hülse bildet aber nur einen so geringen Teil des ganzen Getreidekorns, dafs der Einflufs des gröfseren Glutengehaltes der Hülse auf den Eiweifsgehalt des Mehles ein verschwindender ist. Es geht dies aus einer Zusammenstellung hervor, die der Vf. aus den Ergebnissen der Verss. mitteilt, über die (**96.** I. 318) berichtet worden ist. Das feine Mehl, von dem 60% aus dem Getreide gewonnen worden sind, enthielt in einem Falle 0,3% weniger Eiweifs, als das grobe Mehl, von dem 72—74% aus dem Getreide erhalten wurden. In den beiden anderen Fällen war der Unterschied weit geringer, er betrug nur 0,04 und 0,07% vom Gewicht des Mehles. Das geringe Übergewicht, welches das grobe Mehl durch seinen höheren Glutengehalt zu besitzen scheint, wird dadurch aufgehoben, dafs das aus dem groben Mehl gewonnene schwarze Brot mehr Wasser enthält, als das weifse Brot. 1 kg Brot aus feinem Mehl enthielt 86 g Gluten, während dasselbe Getreide bei gröberer Mahlung Brot lieferte, von dem 1 kg nur 83 kg Gluten enthielt. Während weifses Brot demnach ebenso eiweifsreich ist, als schwarzes Brot, ist es wegen seiner Verdaulichkeit, Haltbarkeit etc. dem letzteren vorzuziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122.** 1309—13. [8/6.*].) BODLÄNDER.

Aimé Girard, *Über den Nährwert von Brot aus Mehl verschiedener Feinheit.* Die Anwendung der dunkleren Mehlsorten bietet, wie der Vf. gezeigt hat (vorstehendes Referat), für den Nährwert der Brote keinen Vorteil, wenn man den Stickstoffgehalt des Schwarzbrotes und des Weifsbrotes vergleicht. Ähnliches ergiebt sich für den *Phosphorsäuregehalt.* Allerdings ist der Phosphorsäuregehalt der Kleie gröfser, als der des Korns; ersterer beträgt 2,37%, letzterer 0,30%. Der Gehalt an Kleie beträgt in den dunkelsten für die Bäckerei verwendeten Mehlen nur 1,3%. Daraus ergiebt sich, dafs aus demselben Getreide ein feines, weifses Mehl mit 3,0 g Phosphors. oder ein graues, grobes Mehl mit 3,30 g Phosphors. in einem Kilo gewonnen werden kann. Der geringe Vorteil, den graues Mehl in bezug auf den Phosphorsäuregehalt scheinbar bietet, kann aber gar nicht für die Ernährung in Betracht kommen. Der Vf. hat die gewöhnliche Nahrung der ärmsten Arbeiter aus verschiedenen Gegenden Frankreichs auf den Phosphorsäuregehalt untersucht und gefunden,

dafs die Nahrung, abgesehen von dem Brot, doppelt soviel Phosphorsäure enthält, als der tägliche Bedarf des Menschen ist (3,19 g P_2O_5 in 24 Stunden). Es ist daher der geringe Unterschied im Phosphorgehalt des weifsen und des schwarzen Brotes ohne jede Bedeutung für die Ernährung. Für dieselbe sind die weifsen Brote auch in ökonomischer Hinsicht unbedingt vorzuziehen. Nur als Luxusspeise oder, wegen der Reizwirkung auf die Verdauung, als Medikament kommt dem schwarzen Brote eine gewisse Bedeutung zu; für den gesunden Menschen ist sein Genufs unvorteilhaft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1382—88.) Bodländer.

Balland, *Über den Nährwert der Mehle und über die ökonomischen Konsequenzen eines übertriebenen Beutelns.* Der Vf. stellte spezielle Unterss. an über die Art der Mahlung des in der Armee verwendeten Mehles. Man gewinnt dort aus 100 kg gereinigtem Getreide 80 kg Mehl, von denen 68—70 kg im ersten Mahlgang erhalten werden, und die übrigen 12—10 kg bei der wiederholten Mahlung. Vf. analysierte die Prodd. der einzelnen Mahlungen:

	Mehl erster Mahlung (70% des Getreides)	Wiederholte Mahlung: Erster Griesgang (6% des Getreides)	Wiederholte Mahlung: Zweiter Griesgang (4% des Getreides)	Mehl der sämtlichen Gänge (80% des Getreides)
Wasser	12,50	12,30	12,30	12,20
Stickstoffsubstanz	11,08	11,96	13,43	11,25
Fett	1,25	2,60	3,25	1,40
Stärkemehl	74,21	71,39	68,67	74,13
Cellulose	0,32	0,57	0,99	0,34
Salze	0,64	1,18	1,46	0,68

Auf Grund dieser Zahlen sucht Vf. den Nachweis zu liefern, dafs ein übertriebenes Beuteln des Getreides für Frankreich von den schwerwiegendsten Folgen sein würde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1496—98. [22/6.].) Haefcke.

Loveland und **Watson**, *Die Anzahl der Bakterien in Milch und Butter.* Nicht die Anzahl der vorhandenen Bakterien, sondern die Art derselben ist mafsgebend für die Bekömmlichkeit der Milch. Immerhin ist eine geringe Bakterienzahl ein Beweis für frische und sauber behandelte Milch. Sedgwick und Batchelder fanden im Jahre 1892 in Boston in einer im rein gehaltenen Stall von einer wohlgepflegten Kuh in eine sterilisierte Flasche gemolkenen Milch 530 Bakterien in 1 ccm. Wenn wie sonst üblich gemolken wurde, stieg die Anzahl auf 30 500. 15 Milchproben aus Haushaltungen in den Vorstädten Bostons hielten im Mittel 69 000 Keime im Kubikzentimeter. 75 bei Milchhändlern entnommene Proben enthielten im Mittel 2355 000 Keime im Kubikzentimeter, und 16 aus Verkaufsläden 4577 000 Keime im Kubikzentimeter. — Die Keime vermehren sich in der Milch beim Stehen ungemein rasch, und zwar um so schneller, je höher die herrschende Temperatur. Vff. untersuchten die in Middletown (Connecticut) von den Milchhändlern an die Kunden abgegebene Milch; sie fanden im Kubikzentimeter zwischen 11 000 u. 8,5 Millionen Keime. Der Gehalt der frischen Milch an Keimen stellte sich in 11 Proben auf weniger als 100 000 im Kubikzentimeter. Saure Milch u. reifer Rahm enthalten viele Millionen. In der Butter (aus verschiedenen Haushaltungen entnommen) nahm die Anzahl der Keime mit dem Alter ab, und zwar in gesalzener schneller, als in ungesalzener. (Seventh annual rep. of the Storrs Agrik. Exper. Stat. Storrs Connecticut 69—76; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 414—15. Juni. [Ref. Seyfert.].) Haefcke.

H. Trillich, *Kaffee und Kaffeesurrogate.* Vf. weist auf die dringliche Notwendigkeit hin, die Verwirrung in der Benennung von Kaffees und Kaffeesurrogaten, Mischkaffees, Kaffeemischungen, deren Bezeichnung vielfach den Konsumenten über Art und Güte der Ware täuschen, durch ein Spezialgesetz im Sinne des § 5 Abs. 2 des Nahrungsmittelgesetzes zu beseitigen. In einer Tabelle sind Analysen von 35 aus Surrogaten hergestellter, bezw. damit versetzter Misch.-Kaffees gegeben. Dieselben zeigen, daſs die Extraktziffer und meist auch der Fettgehalt keinen Schluſs auf Natur und Güte der Substanz erlaubt. Der Hauptwert ist der mikr. Unters. beizulegen. Hierin macht sich zur Zeit die mangelhafte Ausbildung der Mikroskopie der Leguminosen fühlbar, welche als Kaffeesurrogate eine groſse Rolle spielen. (Z. Angew. Ch. **1896**. 440—43. 15/7.) SCHMITZ-DUMONT.

Anton Oertl, *Kaffeefälschung.* Gebrannter Bruchkaffee und feines gebranntes Kaffeepulver waren mit gerösteten Erbsen verfälscht; ersterer enthielt 60,8% des Fälschungsmittels. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **10**. 188—89. Wien.) HEFELM.

H. Erdmann, *Denaturierungsfragen. Volkswirtschaftlich-chemische Betrachtungen.* Vf. tritt für die Denaturierung von Margarin mit Phenolphtaleïn ein. Auch Kochsalz (event. Zucker) und Alkohol will Vf. statt mit den bisherigen Mitteln durch direkte oder latente Färbung denaturieren. (Z. Naturw. **69**. 55—60.) FROMM.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Bänziger und **G. Lunge,** *Ein neues Vorkommen von kupferhaltigem Schwefelkies.* Pyrit von der neu erschlossenen Grube St. Mardy Tinto in Spanien hatte die Zus. 0,85% Feuchtigkeit; 5,90% Unlösliches; 43,87% S; 42,12% Fe; 1,09% As; 2,09% Sb; 3,17% Cu; Spur Pb, Zn, Hg, Co nicht vorhanden. Der zugehörige Flugstaub aus den Zügen eines Pyritofens enthielt: 0,13% S frei; 1,48% S als Sulfid; 16,31% SO_3; 69,07% As_2O_3; 1,68% Sb_2O_3; 0,14% CuO; 2,03% Fe_2O_3; 2,65% Sand; 6,51% Spuren anderer Körper. (Z. Angew. Ch. **1896**. 421. Chem.-Techn. Lab. Polytechnikum. Zürich.) SCHMITZ-DUMONT.

Christomanos, *Über amorphen Greenockit des Lauriumgebirges.* In den Minen von Camariza und Mercati findet man kadmiumhaltigen Galmei. Eine der Proben hatte folgende Zus.:

ZnO	CdO	FeO	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	S	CO_2
62,06	2,70	0,592	0,123	0,219	0,020	0,180	0,190	33,895

oder:

$ZnCO_3$	$CdCO_3$	CdS	ZnO	$FeCO_3$	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Al_2O_3	SiO_2
92,57	2,62	0,85	2,07	0,81	0,08	0,22	0,46	0,02	0,18

Auf der Oberfläche, sowie in den Rissen und Höhlungen dieses Minerals fand Vf. ein pulverförmiges, glänzend orangefarbenes Sediment, welches auch u. Mikr. keine Krystallisation zeigte. Aus der Zus.:

Cd	S	Zn	CO_2
77,22	22,47	Spur	Spur

sowie aus dem D. 4,77, der Härte 3—4 u. anderen Eigenschaften schlieſst Vf., daſs dieses Pulver amorpher Greenockit sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 62—63. [6/7.*].) HESSE.

A. Harpf, *Krystallisierte Martinschlacke.* Die untersuchten Krystalle stimmten krystallographisch, physikalisch und chemisch mit Fayalit überein. Infolge eingesprengter Stahlpartikelchen zogen die Krystalle die Magnetnadel an. (Österr. Z. Berg-Hütt. **43**. Sep. v. Vf.) SCHMITZ-DUMONT.

E. Weinschenk, *Die Minerallagerstätten des Grofs-Venedigerstockes in den hohen Tauern.* Die frühere Ansicht, nach welcher der Venediger aus Centralgneifs mit Schieferhülle bestehen sollte, ist nicht haltbar, vielmehr bildet den Kern des Massivs ein Granit, der die umgebenden Gesteine kontaktmetamorphisch beeinflufst hat. Dieser Granit ist namentlich nach seinen Rändern hin von aufserordentlich wechselvoller Struktur, indem sich aplitische Modifikationen herausbilden, oder durch Anwachsen des Glimmers und Plagioklases tonalitartige Gesteine entstehen. Als erster Nachschub der granitischen Intrusion stellen sich zahlreiche Aplite dar und als zweiter und letzter Lamprophyre, die, im ganzen seltener, im Gegensatz zu ersteren sich mehr auf das centrale Gebiet beschränken und petrographisch eine grofse Ähnlichkeit mit oft in grofser Anzahl im Granit vorhandenen basischen Putzen haben. Als primäre Granitgemengteile lassen sich unterscheiden: Quarz, Orthoklas, Plagioklas, Biotit, Muskovit (spärlich wegen des Plagioklasreichtums), Titanit, Zirkon, Apatit, Erze, Chlorit, Klinozoisit, Orthit, Granat und Kalkspat. Zus. und Struktur des Granits weisen darauf hin, dafs das Gestein unter Druck hervorgeprefst wurde und unter den fortdauernden Wirkungen der gebirgsbildenden Processe erstarrte (Piëzokrystallisation des Vfs.). Die Abgrenzung des Granits gegen die Schiefer nach Süden hin ist schwer durchzuführen, weil der Granit nach seiner Grenze hin schieferig wird u. der Gneifs nach seinem mineralischen Bestand dem Granit nahe steht. Dafs aber echte Schiefer vorhanden sind, beweist der hohe Gehalt mancher mit dem Gneifs eng verbundenen Schichten an Graphitoid. Durch Dünnschieferigkeit und wachsenden Glimmergehalt, Eintreten von Graphit und Rutil geht der Gneifs allmählich in echte Graphitoidglimmerschiefer über, deren Einsprenglinge von Feldspat, Granat, Turmalin, Biotit erst nach der letzten Faltung entstanden sind. Nach dem Hangenden sind die Graphitoidglimmerschiefer mit granatführenden Glimmerschiefern, Granatamphiboliten und Eklogiten verbunden. Namentlich die letzteren sind interessant u. weisen aufser reichlicher Titansäure (meist Rutil, wenig Titanit) Eisenoxyduleinschlüsse, Hornblende (Smaragdit-Glaukophan), Epidot, Diopsid, lichten Glimmer, Disthen, Zoisit, Turmalin, Quarz und Feldspat auf. Noch weiter im Hangenden folgen Chloritschiefer und Kalkglimmerschiefer. In ersteren bewirkt Epidotgehalt eine Bänderung, in letzteren herrscht bald Quarz, Muskovit, Calcit oder Graphitoid vor. Nach Norden hin begrenzen den Granit granatfreie Amphibolite, welche durch Zurücktreten der Hornblende mit den Glimmergneifsen des Südens in Verb. stehen und im Kontakt mit Granitapophysen Minerallagerstätten aufweisen. Ebenso haben sich in den phyllitartigen Grünschiefern, welche lokal die Amphibolite vertreten, grofsartige Minerallagerstätten und Erzlinsen entwickelt. Vom Obersulzbachthal ab grenzen eigentliche Phyllite mit eingelagerten Kalken an die Granite. Wegen der verschiedentlich zwischen die Schiefergesteinsschichten eingeklemmten, meist wenig mächtigen Serpentin-(Stubachit-)linsen sei auf **95.** II. 249 verwiesen.

Die eingehende Unters. der genetischen Verhältnisse der Minerallagerstätten insgesamt führte zu folgenden allgemeinen Resultaten: Unter den auf Gängen auftretenden Neubildungen von Mineralien innerhalb der Zentralzone der Alpen sind zwei Typen zu unterscheiden. Die eine Art der Gänge findet sich in regionaler Verbreitung im ganzen Gebiete; sie ist hauptsächlich charakterisiert durch das Vorhandensein einer geringen Menge von Titansäure (Titanformation). Daneben ist Molybdän, Wolfram und Beryllium in einigen der Vorkommnisse vorhanden. Die hauptsächlichsten Mineralien dieser Gänge sind Quarz, Feldspäte, Apatit und Calcit, welche überall konstant auftreten, während die übrige Mineralparagenesis einen innigen Zusammenhang mit dem Nebengestein der Gänge zeigt, welcher die lösende Wirkung der die Mineralien bildenden Agenziên aufs deutlichste illustriert.

Demgegenüber finden sich die mit dem Serpentin in Zusammenhang stehenden Gänge in durchaus lokaler Ausbildung gebunden an die mächtigeren Vorkommnisse

von Serpentin. Dieselben unterscheiden sich von jenen durch das Fehlen von Quarz und Feldspat, während Titansäure auch hier in Spuren vorhanden ist. Die Mineralführung dieser Gänge wird von dem Bestand des Nebengesteins nicht beeinflufst, dagegen ist die Wirkung die umgedrehte, indem das umgebende Gestein häufig in sehr intensivem Mafse zu einem Aggregat derselben Mineralien umgewandelt worden ist, welche auch auf den Klüften auftreten.

Aus der speziellen Beschreibung der einzelnen Mineralien, welche 70 Nummern umfafst, sei nun folgendes hervorgehoben: Zus.: 1. von pistaziengrünen Epidotkrystallen der schwarzen Wand; 2. von vollkommen reinen Kalkgranatkrystallen der schwarzen Wand; 3. dem diesen Granaten zur Unterlage dienenden derben Granatfels, einem Umwandlungsprod. des Nebengesteins (Serpentin). (Das Material von 2 und 3 kann äufserlich kaum unterschieden werden, wahrscheinlich liegen zwei in engstem genetischen Verband stehende Kalkgranaten von sehr abweichender Zus. vor); 4. von hyacinthrotem, 5. von nelkenbraunem Kalkgranat auf der Nordseite der schwarzen Wand; 6. von hyazinthrotem Granat vom Islitzfall; 7. von braunem Granat der Eichwand; 8. von einem langnadeligen, mit Epidot zusammen auf Klüften eines Amphibolschieferzuges in den Lagerstätten des Seebach- u. Söllnkars vorkommenden Diopsid; 9. von lichtgrünem Diopsid, der mit Klinozoisit zusammen an der Goflerwand auftritt; 10. von Albitkrystallen, die in der Nähe des Wallhornthörls auf Klüften in Amphibolit u. Eklogit sitzen. (Die Granatanalysen wurden von Schnerr ausgeführt und in einer Inauguraldissertation als Beiträge zur chemischen Kenntnis der Granatgruppe veröffentlicht).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	FeO	MnO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühverl. bezw. H_2O
1.	38,15	23,51	14,32	23,41	0,18	—	—	—	—	1,93
2.	36,33	7,35	21,64	32,36	1,91	0,48	—	—	—	0,29
3.	38,32	17,38	7,56	31,72	2,49	1,50	0,48	—	—	0,71
4.	37,53	11,99	14,79	33,55	1,68	0,28	—	—	—	0,48
5.	35,97	7,07	22,51	31,51	2,88	Spur	—	—	—	0,25
6.	37,96	16,29	8,73	31,98	4,46	0,57	—	—	—	—
7.	36,56	7,44	20,94	23,59	1,17	Spur	—	—	—	—
8.	52,08	1,96	—	23,31	9,21	0,35	12,75	—	—	—
9.	54,19	0,07	—	22,76	2,05	0,43	20,24	—	—	—
10.	67,76	20,15	—	0,77	—	—	—	11,19	0,19	—

(Z. Krystall. **26**. 337—508. 1/7. München.) Hazard.

S. Glinka, *Über die chemische Zusammensetzung und optischen Eigenschaften der Albite von russischen Fundorten*. 1. *Albit* von Slatoust. 1a gefundene Zus. nach St. Claire Deville, 1b nach der gewöhnlichen Methode, danach sind die Krystalle fast vollkommen chemisch rein. Fadenförmige Einschlüsse (von Glaukophan nach dem Vf.) bewirken milchige Trübung. — 2. *Albit* von Kyschtym. Zus. 2. Rutil in allen Krystallen. CaO, MgO, K_2O nach dem Vf. sekundäre Beimischungen. — 3. *Albit* von Kiräbinsk. Zus. 3a, bezw. 3b. Bedeutende Schwankungen in der Lage der Auslöschungsrichtungen. — 4. *Albit* der Melnikow'schen Grube (Südural). Zus. 4. Meist polysynthetische, oft mehrfach gekrümmte Zwillinge, welche Nadeln eines Pyroxen- oder Amphibolminerals, Brauneisenerz, Quarzkörner und ein kaolinähnliches Mineral enthalten. Diese Einschlüsse verursachen wohl den Überschufs an Al_2O_3 und CaO, denn das Material darf als rein gelten. Die Krystalle sind unvollkommen ausgebildet, doch liefs sich als neue Form {221} konstatieren. — 5. *Albit* von Mursinska. Mittelwert aus zwei Analysen 5. Die sehr spröden Krystalle scheinen unhomogen. Zus. nach dem Verhältnis Al : An = 15 : 1. Nach dem Vf. liegt eine neue Oligoklas-Albitvarietät vor, deren Eigenschaften denen des Albits sehr nahe stehen. — 6. *Albit* von Finland. Zus. 6. Die Berechnung ergiebt Al : An = 10 : 1.

Ziemlich grofse, unebenflächige, wenig glänzende, einfache oder nach dem Periklingesetz verzwillingte Krystalle. — Was die aus den Unterss. gewonnenen Resultate anlangt, so ist Vf. der Ansicht, dafs die Feldspäte als homöomorphe, nicht als isomorphe Mineralien zu betrachten sind. Die optischen Eigenschaften stehen mit der Zus. in Zusammenhang, für die krystallographischen ist kein solcher ersichtlich. Vf. hält die Mineralien der Spinellgruppe, der Olivingruppe, der Augitgruppe für isomorph, bei den Granaten sei der Isomorphismus teilweise zweifelhaft, die Mineralien der Epidotgruppe, der Dolomitgruppe und der Barytocalcit dürften Doppelsalze darstellen, die Feldspäte aber seien weder isomorphe Verbb., noch Doppelsalze, man könne nur sagen: „jeder Plagioklas bietet eine Mischung (ohne die Natur dieser Mischungen näher zu bezeichnen) von Albit u. Anorthit in verschiedenem Verhältnis dar; diesem Verhältnis gemäfs variieren die optischen Eigenschaften und D. des Plagioklases, während sie sich verhältnismäfsig bald denjenigen des Albits, bald denjenigen des Anorthits nähern".

	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Summe	D.
1a.	68,37	19,72	Spur	11,12	—	—	99,21	2,62
1b.	68,57	19,56	—	(11,12)	—	—	99,25	2,626
2.	68,04	20,01	0,80	11,09	0,42	0,12	100,48	2,623[1]
3a.	68,41	19,51	0,40	11,43	—	—	—	2,625[2]
3b.	68,56	19,67	—	—	0,49	—	—	—
4.	68,68	20,68	0,34	10,55	0,77	—	101,02	—
5.	66,73	19,87	0,25	10,29	1,22	0,50	98,86	2,623
6.	66,12	20,88	0,97	9,37	1,89	—	99,23	2,624

[1] In SiO_2 u. Al_2O_3 ca. 0,5% TiO_2. [2] bei 15° C.

(Verh. Russ. mineral. Ges. **31**. 1—154. 1894. Petersburg; Z. Krystall. **26**. 509—15. 1/7. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

P. Zjemjatschensky, *Einige Bemerkungen über den Glaukonit.* Die Behandlung mit THOULET'scher Fl. lieferte dem Verf. nach D., Färbung und Gröfse verschiedene Varietäten von Glaukonitkörnern. D. wurde stets höher gefunden als beim Quarz. Beim Behandeln mit w. HCl während 10 Stunden zersetzt sich die Glaukonitsubstanz vollständig. 115° Wärme ändern Färbung und Glanz. Vf. entscheidet nicht, ob der Glaukonit zu den Zeolithen zu rechnen sei. — 1. Von Waywora lagen sehr weiche, grüne, 0,5—1 mm grofse Körner vor. U. Mikr. beobachtet man manchmal ein Aggregat 6seitiger Plättchen. Deutlicher Dichroismus. D^{15}. 3,0400. Nach einstündigem Erwärmen auf 100—110° verlor das Mineral 2,8268% seines Gewichtes, erlangte dieselben aber nach 19-stündigem Stehen an der Luft wieder. Zus. I. — 2. Schmutzig olivengrüne, in zahlreiche, gelblichbraune Plättchen zerdrückbare Körner vom Dorf Tschernowskoje (Gouv. Nischni-Nowgorod). 110—115° Wärme bewirkten nach einer Stunde einen Verlust von 2,816, der nach 24-stündigem Stehen an der Luft wieder ausgeglichen wurde. Bei 2-stündigem Erwärmen auf 250—260° gingen 6,761% verloren, nach 24-stündigem Stehen an der Luft betrug der Verlust nur noch 4,394. Zus. II. D. war eine Spur gröfser, als beim Glimmer. — 3. Bei der Bestimmung der D. von Material aus Tagilj erhielt der Vf. 3 Fraktionen dunkelgrüner Körner, die durch ihre Gröfse voneinander abwichen. D. 2,8333. Der Verlust von 3,1847% nach 2-stündigem Erwärmen auf 110° verringerte sich nach 24 Stunden auf 1,5286, der von 3,8216 nach 3-stündigem Erwärmen auf 190—200° nach 24-stündigem Stehen an der Luft auf 2,548.

	SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	K_2O
I.	50,102	31,878	0,437	1,263	2,063
II.	45,751	34,461	0,642	Sp.	6,840

	Na_2O	H_2O bei 100—115°	H_2O beim Glühen	Summe
I.	1,451	12,816		100,000
II.	2,070	2,816	8,564	101,144

(Travaux de la Société des naturalistes de St. Pétersbourg **23**. Section de Géologie et de Minéralogie 53—60; Z. Krystall **26**. 516—17. 1/7. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Otto Buss, *Beiträge einiger toxikologisch und pharmakognostisch wichtiger Farbstoffe, mit besonderer Berücksichtigung des Ultravioletts* (Forts. von **96**. II. 315). Die Spektra der wichtigsten blauen, grünen, violetten und schwarzen Farbstoffe werden eingehend beschrieben. (Schlufs folgt.) (Forsch-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 197—211. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

Georges Freyss, *Mafsanalyse mit Kaliumdicarbonat.* $KHCO_3$ wird infolge seiner Schwerlöslichkeit und der grofsen Krystallisationsfähigkeit leicht rein erhalten; es ist wasserfrei. Zur Reinigung sucht man die kleinsten Krystalle aus, wäscht dieselben mit k. W. und trocknet sie über H_2SO_4 in einer CO_2-Atmosphäre. Zur Darst. der Normallsg. l. man 100 g $KHCO_3$ in 900 ccm W. und füllt bei 15° auf 1 l auf. In geschlossenen Flaschen und bei unter 20° hält sich die Lsg. monatelang unzersetzt. Phenolphtaleïn färbt die Lsg. nicht (Abwesenheit von K_2CO_3). In der Mafsanalyse läfst sich $KHCO_3$ wie eine S. verwenden:

$$KOH + HCl = HCl + H_2O;\ KOH + KHCO_3 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Will man den Ätzalkaligehalt einer Lsg. bestimmen, so fügt man überschüssiges $BaCl_2$ hinzu und titriert mit Phenolphtaleïn als Indikator bis zum Verschwinden der Rosafärbung:

$$KHCO_3 + BaCl_2 + KOH = 2KCl + BaCO_3 + H_2O.$$

$KHCO_3$ kann vorteilhaft verwendet werden: 1. Zur Bestimmung der Ätzalkalien in einer Alkalicarbonate und Unreinigkeiten enthaltenden Lsg., ohne dafs eine Bestimmung der Gesamtalkalinität nötig wäre. — 2. Zur Bestimmung von Dicarbonaten neben Carbonaten, ohne dafs man die Carbonate zu bestimmen braucht. — 3. Zur Bestimmung des zur Lsg. der Phenole in Teeröl erforderlichen Ätzalkalis, ohne vorher die Natur und Menge der Phenole zu bestimmen. — 4. Zur Bestimmung von Phenolen bekannter Natur neben indifferenten Ölen, z. B. von Eugenol im Nelkenöl oder Thymol im Thymianöl. — Bei 1. verfährt man, wie oben angegeben wurde. Durch den $BaCO_3$-Nd. werden färbende Stoffe aus Verunreinigungen mit niedergerissen, so dafs die Indikatorfarbe gut zu sehen ist. Bei 2. setzt man eine gemessene, überschüssige Menge Normal-KOH-Lsg. hinzu und verfährt weiter nach 1. — Bei 3 führt man 20 g Teeröl in einen Stöpselmafscylinder ein und fügt 250 ccm Normal-NaOH-Lsg. hinzu, zu deren Darst. ein mit Teerphenolen vom K. 180—200° gesättigtes W. verwendet worden ist. Man schüttelt gut durch, läfst kurze Zeit absitzen und liest das Volum der wss. Schicht ab. Nach Zusatz von wenig präzip. $CaCO_3$ schüttelt man wieder um und filtriert schnell in einen graduierten Cylinder die Hälfte des abgelesenen Volums der wss. Schicht. Alsdann fügt man unter Umschütteln Normal-$KHCO_3$-Lsg. bis zur Trübung der Fl. hinzu. Die Anzahl Kubikzentimeter Normal-$KHCO_3$-Lsg. zieht man von 125 ab u. erfährt die zur Lsg. der Phenole verbrauchte Menge NaOH. — Bei 4. befolgt man das Verf. 3., nur mit dem Unterschied, dafs man das zur Darst. der Normal-NaOH-Lsg. erforderliche W. vorher mit Eugenol, Thymol etc. sättigt. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **66**. 250—54. Juni. [29/4.*].) HEFELM.

Kaliumjodatstärkepapier *zum Nachweis von schwefliger Säure.* Im L torium der württembergischen Centralstelle bereitet man sich das Reagenspapi analog dem KJ-Stärkepapier, indem man 2 g Weizenstärke mit 100 ccm W. zu Kleister verkocht und mit einer Lsg. von 0,2 g KJO_3 vermischt u. dann die streifen wie üblich damit tränkt. Geringste Mengen freier SO_2 bläuen das feuchtete Papier. Zum Nachweis gebundener SO_2 feuchtet man das Reagen vorher mit verd. offiz. HCl (1 Tl. in 100 Tln. W.) an. — Der Ref. der Pharm. C H. weist darauf hin, dafs das Verf. nicht neu ist, und erwähnt, dafs auch Hg Reagenspapier zum Nachweis freier SO_2 geeignet ist. SO_2 reduziert $HgNO_3$, wodurch Schwärzung des Papiers eintritt, die beim Betupfen mit HCl nicht verschwindet. (Journ. d. Goldschmiedekunst **1895**. Nr. 10; Pharm. Centr.-H. 37 HEFELMA

Aglot, *Optische Bestimmung der Schwefelsäure.* Vf. hat eine gröfsere von Verss. unternommen, um den Gehalt einer Lsg. an Schwefelsäure aus der oder minder starken Trübung zu bestimmen, welche beim Zusatz von Chlor auftritt. Diese Trübungen werden gemessen durch diejenige Schichtendicke trüben Fl., welche erforderlich ist, um eine bestimmte Lichtquelle unsichtb machen. Es geschieht dies in einem besonderen Apparat. Als Resultat ergiebt dafs die optische Bestimmung in wss. Lsg. unmöglich ist, dagegen unter ge Bedingungen bei Ggw. von Alkohol. Die Einzelheiten können hier nicht mitg werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **1896**. 855—62. 5/7.) MEY

Jos. Brand, *Über den Nachweis sehr geringer Mengen von Fluor im* Gegenüber W. WINDISCH (Seite 60) erklärt Vf., dafs er den Nachweis des abgeschiedenen CaF_2 durch Ätzung nicht von G. NIVIÈRE und A. HUBERT nommen, sondern selbständig ausgearbeitet habe. Neuerdings zieht Vf. die F des F aus dem Bier durch $CaCl_2$ vor, da dann der F-haltige Nd. wenig vol ist, sich rasch absetzt und gut filtrieren läfst. Vf. konnte auf diese Weise bei wendung von nur 250 ccm Bier noch 0,25 g F in 1 Hektoliter Bier nachweisen. Verwendung gröfserer Mengen von Bier lassen sich die geringsten Mengen von F Bier nachweisen. (Z. ges. Brauw. **19**. 396—97. München.) HEFELMA

Henriet, *Schnelle Bestimmung der Kohlensäure in der Luft und abgeschlo Medien.* Bei Zusatz von H_2SO_4 zu einer mit Phenolphtaleïn rot gefärbten Lsg neutralem Kaliumcarbonat verschwindet die Färbung in dem Augenblick, wo Hälfte der CO_2 des Carbonats an das nicht zersetzte Carbonat unter Bildung Dicarbonat gebunden ist. Wenn man nun die in einem bestimmten Vol. Luft findliche CO_2 durch Kalilauge absorbiert, so genügt es, ein gleiches Vol. der gewandten Kalilauge zu titrieren. Die Differenz der Ablesungen, multipliziert entspricht dann genau der zurückgehaltenen CO_2. Da in beiden Fll. das vorhandene Carbonat durch das gleiche Vol. S. zersetzt wird, und man nur Differenzen der Ablesungen berücksichtigt, so ist das Resultat bei dieser Met unabhängig von dem in jeder Kalilsg. vorhandenen Carbonat. — Vf. teilt noch ei seiner Resultate mit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 125—27. [13/7.*].) HEF

J., *Zur Analyse von Strontianverbindungen.* Vf. hat mit Erfolg vers SrN_2O_6 quantitativ auf elektrolytischem Wege zu analysieren. Nach LUCKOW VOTRMANN setzen sich Alkalinitrate in Ggw. eines Metallsalzes um wie folgt:

$$\text{I. } 8HNO_3 = 8NO_2 + 8O \text{ (Anode)} + 8H \text{ Kathode)}$$
$$\text{II. } 8H + HNO_3 = NH_3 + 3H_2O.$$

0,5 g SrN_2O_6, 0,5 g $CuSO_4$ und einige Tropfen H_2SO_4, sowie 20 ccm W. wu

m Durchmischen filtriert, wiederholt gewaschen und das gesamte Filtrat 7 Sekunden bei einem Strom von 1—2 Ampère und nicht über 20 Volt ysiert und in dem Elektrolysat NH_3 bestimmt. Zur Ausführung benutzte r den App. in Fig. 56.

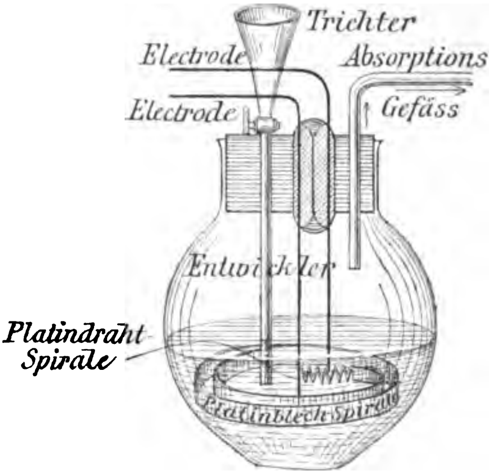


Fig. 56.

/$_0$ SrN_2O_6 wurden bei SrN_2O_6 erhalten. — Bei des $CuSO_4$ durch Cu- erhielt Vf. keine gleich- n Werte. NH_3 entsteht s schon in merklichen bei der Elektrolyse von -Lsg. ohne Zusatz von zen. — Weiterhin versucht in ein Salz mit metalli- Säurerest überzuführen. liefert mit $UO_2(NO_3)$ ngegelbes, in W. swl. Salz rmel $SrH_2U_2O_8$, das beim leicht 1 Mol. W. verliert braunrotes Salz $SrO(NO_2)_2$ Bei Elektrolyse in Oxal- g. scheidet sich Uranoxyd- aus, jedoch niemals voll- g. — Endlich arbeitete Vf. rimetrisches Verf. der Sr- mmung aus, das nur Cl- lon erfordert. Man l. Strontianit in HNO_3, entfernt CaN_2O_6, dampft die Ni- wiederholt mit HCl ein, erhitzt die gebildeten Chloride auf 250°, nimmt den tand mit wenig k. W. auf, filtriert u. titriert das Fitrat mit $AgNO_3$-Lsg. Vor- nd die Alkalien zu entfernen und in besonderer Probe Ba zu bestimmen. Das lieferte ungenaue Resultate, 0,4—0,6% mehr $SrCO_3$ als nach der Aufschliefsungs- de. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **25.** 443—47.) Hefelmann.

lvarez u. **Jean**, *Beiträge zur qualitativen Analyse.* 1. *Nachweis von Zn, Cr, nd Fe.* Der durch KOH-Lsg. erzeugte Nd. wird einige Minuten mit KOH-Lsg. ht, auf ein Filter dekantiert und im Filtrat Zn mit Na_2S nachgewiesen. Der der unl. Oxyhydrate wird mit PbO_2 u. KOH-Lsg. im Überschufs gekocht. Bei von Cr entsteht eine gelbe Lsg., die nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure Nd. von gelbem $PbCrO_4$ liefert. Die alkalische Lösung giefst man ab und t den PbO_2-Niederschlag mit HNO_3, wobei sich Mn durch Violettfärbung an- . Zum Nachweis des Fe giefst man die salpetersaure Lösung ab und erhitzt Niederschlag mit wenig HCl, verdünnt und setzt wenig KSCN-Lsg. zu, welche Fe Blutrotfärbung giebt.

2. *Nachweis von Sulfiden, Hyposulfiten und Sulfiten der Alkalimetalle.* Sulfide n mit Nitroprussidnatriumlsg. Violettfärbung. Man behandelt dann die Fl. mit oniakal. ZnO-Lsg. u. erhitzt bis zur Verjagung des NH_3. Im Filtrat vom ZnS ZnO weist man Hyposulfit und Sulfit nach, indem man mit dem 5—6-fachen m 95%igem A. versetzt und hierzu ein Reagens fügt, das aus einer mit wenig O_3 bewirkten konz. wss. Lsg. von Bi-Subnitrat u. KNO_3 besteht. Bei Ggw. von osulfit entsteht rasch ein dichter, gelbbrauner Nd. von Bi-Hyposulfit. Nach lung alles Hyposulfits bewirkt weiterer Zusatz des Reagens einen weifsen Sulfitnd. Ggw. von Sulfit. Zur Kontrolle versetzt man eine neue Portion der filtrierten

Lsg. mit HJO_3, Kleister und wenig Essigsäure, wodurch bei Ggw. von Sulfit Blaufärbung eintritt.

3. *Nachweis von Chloriden, Chloraten und Nitraten.* Man fällt mit Ag-Acetat und filtriert AgCl ab. Dann säuert man mit Essigs. an u. erwärmt die Fl. mit Zn, worauf bei Ggw. von Chloraten ein weifser Nd. von AgCl entsteht, der allmählich verschwindet unter Ag-Abscheidung. Im Filtrat vom Ag zeigt Nessler's Reagens nach Alkalisieren der Lsg. mit KOH-Lsg. NH_3 an, wenn Nitrat zugegen war. (Rép. pert. de pharm. **1895**. 440; Chem.-Ztg. Rep. **1896**; Pharm. Centr.-H. **37**. 472–73.)

Hefelmann.

G. **Denigès**, *Allgemeine Methode zur Bestimmung des Quecksilbers.* Bringt man die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes mit einem Überschufs von Cyankalium zusammen, so bildet sich Quecksilbercyanidcyankalium:

$$4KCy + HgR'' = R''K_2 + HgCy_2.2KCy.$$

Fügt man zu dieser Mischung Ammoniak und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Silberlsg. unter Zusatz von Jodkalium als Indikator, so vollzieht sich folgende Rk.:

$$HgCy_2.2KCy + AgNO_3 = HgCy_2 + AgCy.KCy + KNO_3.$$

Ist dieselbe vollendet, so erscheint eine Trübung von Jodsilber. Aus der verbrauchten Menge Silbernitrat berechnet sich der Gehalt an Quecksilber. Die doppelte Umsetzung zwischen dem Doppelcyanid und dem Silbernitrat ist aber niemals eine absolut vollständige, doch läfst sich das erhaltene Resultat durch eine kleine Korrektur, deren Konstante aus einer gröfseren Reihe von Verss. abgeleitet wird, in Übereinstimmung mit der Theorie bringen. Zur Ausführung der Verss. wurden 1—20 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Sublimatlsg. mit 10 ccm NH_3 u. 10 ccm Cyankaliumlsg. versetzt, welch' letztere der angewandten Silbernitratlsg. äquivalent war. Nach dem Verdünnen mit 100 ccm W. und Zufügung von 5 Tropfen 20%ig. Jodkaliumlsg. wurde mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitrat titriert. Die Konzentration kann dabei in weiten Grenzen variieren, ohne dafs das Resultat beeinflufst wird; ebenso ist die Ggw. von A. oder von SS. in der Quecksilberlsg. belanglos. Freie SS. müssen natürlich durch NH_3 neutralisiert werden. — Vf. will diese Methode zur Analyse von Quecksilberpräparaten, Zinnober etc., für Quecksilbermedikamente und auch für die Bestimmung derjenigen organischen Substanzen anwenden, welche mit Quecksilbersalzen wohldefinierte Verbb. bilden (Alkaloide, Albuminoide, Thiophen, Merkaptane etc.). Vf. beschränkt sich zunächst auf den ersten Punkt. Die zu analysierende Verb. mufs als Quecksilberoxyd vorliegen; man hat daher Oxydulverbb. durch Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat zuerst zu oxydieren. Hierbei sind Verluste an Quecksilber nicht zu befürchten, wenn man nur in stark saurer Lsg. arbeitet. Zu diesem Zweck wird 1 g der Substanz in einem Probierrohr von 12—13 cm Höhe u. 18—20 mm Durchmesser mit 2 ccm konz. Salzs. und 1 ccm Salpeters. (bei Zinnober von beiden SS. die doppelte Menge) übergossen und gekocht; man fügt 10 ccm W. zu und bringt die Lsg. in einen 100 ccm-Mafskolben, welchen man bis zur Marke auffüllt. Bei der Analyse von Quecksilbercyanür und von Zinnober ist es nötig, unter Schütteln so lange die Fl. im Sieden zu halten, bis dieselbe anfängt, Krystalle abzuscheiden. Die Titration wird dann wie oben auseinandergesetzt, ausgeführt. Für die Korrektur gelten folgende Formeln: Ist a die verbrauchte Menge Silbernitrat, so ist x (der korrigierte Wert) $= a \times 0{,}96$, wenn a zwischen 0 und 5,5 ccm, u. $x = (a \times 1{,}04) - 0{,}45$, wenn a zwischen 5,5 u. 9,5 ccm liegt. Ist wenig Substanz zur Verfügung, so genügen 0,2 g. — Quecksilberjodid kann direkt in der $^1/_{10}$ N.-Cyankaliumlsg. gel. werden. — Die Methode wurde angewendet auf die Analyse von folgenden Produkten: Quecksilbercyanür, Kalomel, Quecksilberoxyd, natürlicher Zinnober, Quecksilberarseniat, -sulfat, -sulfocyanat, -jodid, -jodür. Die Resultate sind aufserordentlich exakt. — Das Verfahren kann

auch auf sehr verdünnte medizinische Lösungen, Sublimatpapier etc. mit Erfolg angewandt werden.

Referent glaubt, daſs mit dieser Methode die Frage nach einer einfachen u. genauen Bestimmung des Quecksilbers gelöst ist, und daſs das neue Verf. die älteren analytischen Methoden, besonders bei der Analyse von Quecksilbererzen, bald verdrängen wird. Wünschenswert wäre es allerdings gewesen, wenn Vf. Versuche über den Einfluſs anderer Metalle (Beimengungen von Pb, Fe etc.) angestellt hätte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **1896**. 862—71. 5/7.) Meyer.

Victor Vedrödi, *Über die Methode der quantitativen Bestimmung des Kupfers in den Vegetabilien.* Angesichts der groſsen Differenzen, die sich bei den Bestimmungen des Kupfers in organischen Substanzen durch den Vf. (S. 100) gegenüber denen von Lehmann und anderen herausstellten, hat Vf. eine Reihe von Kontrollversuchen angestellt, um die benutzten Methoden zu prüfen. Es wurde zunächst festgestellt, daſs die Fällung des Kupfers durch H_2S in der bekannten Weise auch bei sehr verdünnten Kupferlösungen richtige Resultate giebt. Weitere Versuchsreihen bezogen sich auf die Art der Aufschlieſsung der organischen Substanz. In der ersten Reihe wurde dieselbe durch Einäscherung in Schmelztiegeln aus Porzellan und Einstellen in den Muffelofen, in der zweiten durch Schwefels. und Salpeters., in der dritten mit Schwefels bewirkt. Die Verss., welche an einer Paprikasorte des Handels angestellt wurden, zeigen, daſs es trotz möglichst inniger Vermengung nicht möglich war, ein homogenes Gemenge zu erhalten, welches dieselben Resultate bei mehreren Bestimmungen gegeben hätte. Die Differenzen sind sogar recht erheblich. Nimmt man aber den Durchschnitt einer gröſseren Reihe von Bestimmungen, so ergeben sich in allen drei Reihen ziemlich übereinstimmende Resultate, wobei es ohne Belang zu sein scheint, ob man vor der Kupferfällung die lösliche Kieselsäure erst entfernt oder nicht. Auſserdem prüfte Vf. die von Lehmann benutzte kolorimetrische Kupferprobe. Er kommt dabei zu dem Schluſs, daſs man nach der letzteren nur genaue Resultate erhält, wenn man den Farbenton der reinen ammoniakalischen, bezw. der mit Essigs. und Ferrocyankalium versetzten Kupferlsg. die bei der Vergleichung als Skala dient, nur mit solchen Kupferlösungen vergleicht, die ebenfalls ganz rein sind oder wenigstens solche Stoffe nicht enthalten, die auf den Farbenton einen Einfluſs ausüben. Es muſs daher aus der mineralisierten Masse die lösliche Kieselsäure u. das Eisenoxyd, welche in den Vegetabilien beinahe immer vorkommen, vor dem Versetzen der Lösungen mit Ammoniak stets abgeschieden werden.

Aus dem Umstande, daſs in den Vegetabilien nicht nur Lehmann, sondern auch alle anderen bisherigen Analytiker so auffallend wenig Kupfer fanden, schlieſst Vf., daſs bei allen übrigen Versuchsanstellern derselbe oder ein ähnlicher Fehler gemacht worden ist. (Chem.-Ztg. **20**. 584—85. 22/7.) Meyer.

Henrik Enell, *Über den Nachweis von Calcium bitartaricum im Tartarus depuratus.* Vf. empfiehlt hierfür die Almén'sche Kalkbestimmungsprobe im W. Der Verbrennungsrückstand von 1,0 g Weinstein wird mit destilliertem W., welches 0,8 ccm $2^1/_2$%-ig. HCl enthält, ausgelaugt, die filtrierte Lsg. mit NH_3 übersättigt und mit Ammoniumoxalat versetzt. Die Fl. wird erhitzt, der Nd. abfiltriert, mit w. W. gewaschen und mit samt dem Filter in eine 79—80° w., von etwas Permanganat schwach rosa gefärbte Mischung von 1—2 ccm konz. H_2SO_4 und 150 ccm W. gebracht und mit Permanganat titriert. Man kann so 0,12—014% Calciumbitartrat im Weinstein nachweisen, was nach der Biltz'schen Methode nicht möglich ist. (Nordisk. Farm. Tidskr. **11**. 393; Pharm. Ztg. **41**. 504. 25/7.) v. Soden.

Planchon und **Vuaflart**, *Neues Verfahren zum Nachweis von Borax in Butter.* Vff. gründen ihr Verf. auf die Blaufärbung der Boraxschmelze durch Kupfersalze. 20 g

Butter werden in einer Porzellanschale geschmolzen, in 10 ccm PAe. gelöst, darauf in ein Rohr gebracht, das an seinem unteren Teile einen Glashahn trägt. Schale wird mit 10 ccm PAe., dann 2—3 mal mit lauem W. ausgespült. Nach Schütteln läfst man absetzen, bringt die wss. Schicht in eine Platinschale, ein, verascht unter Zusatz von 0,5 g reiner Pottasche und fügt zu dem schmelz Inhalt eine geringe Menge geglühten Kupferoxydes hinzu. Bei Ggw. von Borax die Masse nach dem Erkalten blau gefärbt. Reine Buttersorten, in gleicher behandelt, geben eine graue bis graurötliche M. Die Phosphate, Fluoride keine Färbung mit CuO, nur die Silikate können Irrtümer herbeiführen, ihre Kupferschmelzen anders nuanciert sind, wie die Boraxkupferschmelze. übrigen kommen Silikate bei der Unters. der Butter gar nicht in Betracht.

Man erhält nach obigem Verf. noch eine deutliche Blaufärbung bei 2‰ Borax der Butter, bei 1‰ ist die Rk. zwar nicht immer wahrnehmbar, aber auch in die Falle tritt doch eine gewisse Verfärbung der Schmelze ein. Das Verf. läfst nicht Stiche, wenn die Butter gesalzen ist. Es ist auch für Bier, Wein und Milch wendbar; in letzterer war es nur möglich, 0,4 g Borax in 500 ccm aufzufinden. Reaktion wird bei der Unters. von Wein oft dadurch gestört, dafs die Ggw. Mangan in der Weinasche die Kupferfärbung maskiert. (J. Pharm. Chim. 49—51. 15/7.) Proskauer.

Georges, *Über die Bestimmung des Caffeïns.* Das Verf. gründet sich auf de Tanret angegebenen Thatsache, dafs die Natriumsalze der Zimmts., Benzoës. u. Salicyls. die Löslichkeit des Caffeïns in W. bedeutend erhöhen. 5 g der fein verten und mit feinem Sand gemischten Probe werden mit einer 1%igen Natri salicylatlsg. h. ausgezogen, bis die Fl. ungefärbt abläuft. Nach dem Eindampfen Filtrates auf ca. 50 ccm wird das Caffeïn mit Chlf. extrahiert; man erhält nach Verjagen des letzteren ein weifses Präparat. (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 58– St. Mandé.) Proskauer.

Zur Untersuchung *von Butter und Margarine.* Die Redaktion der Milch- macht bekannt, dafs ihr im Anschlufs an die Aufforderung von Soxhlet, den Ei der Fütterung auf die Beschaffenheit des Butterfettes festzustellen, von dem Genann die Mitteilung zugegangen sei, wonach das abgeschiedene Fett aus der Milch Kühen, die mit Maisstärkerückständen oder mit Branntweinmilchschlempe gefüt wurden, die Meissl'sche Zahl 17, bezw. 15 zeigt. Solche Butter müfste nach jetzt mafsgebenden Anschauungen unbedingt als mit Margarine verfälscht er werden. (Milch-Ztg. **25**. 415.) Proskauer.

G. Grether, *Einige Beiträge zur Acidbutyrometrie nach Dr. Gerber.* Vf. die Resultate vergleichender Fettbestimmungen von 63 Vollmilchproben nach gewichtsanalytischen, der aräometrischen (Soxhlet) und der Gerber'schen butyrometrischen Methode zusammen. Das acidbutyrometrische Verf. vergli mit dem Verfahren:

	Gesamtzahl der Analysen	Davon entfallen zwischen 0,00—0,05% Differenz:		Differenz von 0,06—0,1%	
			Durchschnittliche Diff.		Durchschnittliche Diff.
Soxhlet	63	28 = 44,4%	0,022	16 = 25,4%	0 [illegible]
Gewichtsanalytisch . .	12	6 = 50 „	0,0258	3 = 25 „	0 [illegible]

	Gesamtzahl der Analysen	Zwischen 0,11—0,15% Differenz		Zwischen 0,06—0,2% Differenz	
			Durchschnittliche Diff.		Durchschnittliche Diff.
SOXHLET	63	10 = 15,8%	0,136	9 = 14,28%	0,18
Gewichtsanalytisch . .	12	3 = 25 „	0,12	—	—

Abweichungen über 0,2% haben sich bei keiner der Unterss. ergeben. Bei Parallelbestimmungen mit der Gewichtsanalyse betrug die gröſste Differenz 0,14%. Vf. hält das GERBER'sche Verf. sowohl für forensische, als auch für die Zwecke des Groſsbetriebes für geeignet, für den Gebrauch in den Molkereien schon deshalb, weil man mit geringem Material in kurzer Zeit eine groſse Reihe von Analysen — 30 bis 35 von einem einigermaſsen geübten Arbeiter pro Stunde — ausführen kann. (Hyg. Rundsch. **6**. 549—53. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Karl Dieterich, *Untersuchung von reinen und verfälschten Fetten durch Bestimmung der kritischen Temperatur.* Die Methode von WEISS (**96**. I. 1212) zur Unters. von Fetten durch die kritische Temperatur (vgl. auch S. 71) hat Vf. nachgeprüft und dabei die für diesen Zweck von der Firma BÜCHLER in Breslau konstruierten Flaschen mit eingeschliffenem Thermometer benutzt. Das Arbeiten damit wird als bequem bezeichnet; die Resultate stimmen ziemlich gut mit den Angaben von WEISS überein. Die Werte einzelner Fette und Öle waren Schwankungen bis zu 3 u. 4° unterworfen. Im allgemeinen kann jedoch die Best. der krit. Temp. nur eine beschränkte Anwendung finden. Besonders geeignet erscheint sie für Öle u. Fette, während feste Körper, wie Wachse, durch ihre schwere Löslichkeit in Ä.-A. so gut wie keine Resultate gaben. Eine andere gegen das Verf. sprechende Thatsache ist, daſs die kritische Temperatur je nach dem Alter des betreffenden Öles sinkt oder sich durch die dunklere Farbe nicht mehr bestimmen läſst, und daſs daher ein und dasselbe Öl, frisch gepreſst und einige Jahre alt, ganz verschiedene Zahlen liefern wird.

Für Verfälschungen ist, wie eine Reihe Verss. beweist, die krit. Temperatur ebenfalls nur in sehr beschränktem Maſse brauchbar, da sie gerade bei den wertvollen Materialien (Olivenöl, Ricinusöl, Ol. Nucistae, Ol. Jecoris aselli, Ol. Cacao, Ol. Amygdalarum) im Stiche läſst und nur dort Unterschiede liefert, wo es sich um minderwertigere Präparate handelt. Wenn die kritische Temperatur auch zur Unters. in zweifelhaften Fällen neben Jodzahl, F. etc. herangezogen werden kann, so ist sie allein nur in sehr wenigen Fällen im stande, eine Verfälschung nachzuweisen sie kann deshalb als eine Verbesserung der augenblicklich gebräuchlichen Methoden nicht bezeichnet werden. (Pharm. Centr.-H. **37**. 485—89. Lab. chem. Fabr. Helfenberg b. Dresden.) PROSK.

Balland, *Über die quantitative Bestimmung des Klebers in den Mehlen.* Vf. bestimmte in zwei nach verschiedenen Systemen gewonnenen Mehlen Gesamtstickstoff und Kleber und stellte fest, daſs die Mehle der einzelnen Gänge ein verschiedenes Verhältnis zwischen Stickstoff u. Kleber aufwiesen, wie aus folgenden Tabellen erhellt. Tabelle I. enthält die Zahlen einer mit Hilfe eines horizontalen, metallenen Mahlwerkes hergestellten Mahlung (System ARVENG-DAUSSET); Tabelle II. diejenigen einer gewöhnlichen Mahlung, wie sie für die Armee vorgeschrieben ist. Das vermahlene Getreide war in beiden Fällen dasselbe und enthielt 11,76 % Stickstoffsubstanz.

Tabelle I.

		Ertrag an Prozenten des gereinigten Getreides	Stickstoff-substanz. Prozente des Mehles	Feuchter Kleber: Prozente des Mehles	Feuchter Kleber: berech[illegible] auf 10[illegible] der Stick[illegible] subst[illegible]
Erster Gang	Feinmehl I.	19,50	11,07	32,00	28,[illegible]
	Feinmehl II.	17,30	11,87	33,70	28,[illegible]
Wiederholte Mahlung	Mehl vom I. u. II. Griesgang . . .	27,00	11,87	33,70	28,3[illegible]
	Mehl v. III. u. IV. Griesgang . . .	11,20	11,96	15,40	12,8[illegible]
		75,00			

Tabelle II.

		Ertrag an Prozenten des gereinigten Getreides	Stickstoff-substanz. Prozente des Mehles	Feuchter Kleber: Prozente des Mehles	Feuchter Kleber: berech[illegible] auf 10[illegible] Stick[illegible] subst[illegible]
Erster Gang	Feinmehl . .	70	11,08	30,30	27,[illegible]
Wiederholte Mahlung	Mehl vom I. Griesgang .	6	11,96	22,50	18,81
	Mehl vom II. Griesgang .	4	13,33	—	—
		80			

(C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 136—37. [13/7.].) Hakf[illegible]

Technische Chemie.

D. Tommasi, *Elektrolytisches Verfahren zur Extraktion, Trennung und Af[illegible] der Metalle.* Das S. 1 beschriebene Verfahren wird eingehender dargelegt und [illegible] Vorteile hervorgehoben. Letztere fallen besonders bei den schwammig sich ab[illegible] denden Metallen, wie das Blei, ins Auge. Die Polarisation ist durch die Ro[illegible] der Kathodenscheibe vollkommen aufgehoben, und das Metall wird in dem Maße[illegible] es sich bildet, sofort entfernt und unterliegt so nicht sekundären Einwirk[illegible] (Oxydation). Hierdurch wird es auch möglich, die Anoden der Kathode mög[illegible] zu nähern, ohne daſs Kurzschluſs zu befürchten wäre, so daſs der Widerstand[illegible] Bades erheblich verringert wird, woraus wiederum eine beträchtliche Stromer[illegible] resultiert. Schlieſslich bleibt durch die fortwährende Bewegung die Konzent[illegible] der einzelnen Flüssigkeitschichten stets dieselbe, so daſs sich nicht am Boden [illegible] gesättigte Lösung ansammeln kann.

Für die im kompakten Zustande abgeschiedenen Metalle, wie das Kupfer, [illegible] stehen dieselben Vorteile. Da die verschiedenen Sektoren, aus welchen die Kath[illegible] scheibe besteht, entfernt werden können, wenn der Elektrolyseur nicht [illegible]

(während der Nacht), so wird das abgeschiedene Metall in dieser Zeit in keiner Weise durch Luft oder die Badflüssigkeit angegriffen. Ist die während der Elektrolyse abgeschiedene Metallschicht dick genug, so kann man nacheinander die verschiedenen Sektoren mit frischen auswechseln, ohne daſs dabei der Strom unterbrochen zu werden brauchte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **1896**. 838—42. 5/7.) MEYER.

Nicod. Caro, *Gesamtübersicht über die für die Darstellung von Chlor und Salzsäure unabhängig von der Leblanc-Soda vorgeschlagenen Verfahren.* Eine durch die neueren Patente ergänzte kurze Wiedergabe des bei ROBERT OPPENHEIM 1893 erschienen Buches vom Vf. (vgl. **94**. I. 363), Ref. M. GERBER. (Mon. scient. [4.] **10**. II. 485—97.) MUHLERT.

D. Tommasi, *Elektrolytisches Entsilberungsverfahren für silberhaltiges Blei.* Das silberhaltige Pb wird zu entsprechender Plattenform ausgewalzt und als Anode in den Elektrolyt, eine Lsg. des Doppelsalzes PbNa- oder PbK-Acetat von 30° B., eingehängt. Als Kathode dient eine durch den Strom in langsame Rotation um die vertikale Axe versetzte Scheibe von einem im Elektrolyt unl. Metall (Cu, Aluminiumbronze, Fe). Der nur wenig Leitungswiderstand bietende Elektrolyt löst das Pb der Anode, während Ag unl. in der Fl. zu Boden fällt. Pb schlägt sich an der Kathode in Form schwammiger Krystalle nieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1476—77. [22/6.*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 923—31.) SCHMITZ-DUMONT.

Frederic P. Dewey, *Der Schwefelsäureprozeſs der Auslaugung der Sulfide.* Im Jahre 1891 führte C. A. STETEFELT einen Auslaugeprozeſs der Sulfide zwecks Au- u. Ag-Gewinnung ein, welcher eine bessere Ausbeute lieferte, als die bisherigen Verff. Die zermahlenen Sulfide wurden geröstet, abermals gemahlen und das Cu mit verd. H_2SO_4 herausgel., alsdann wurde das Ag ausgeschm. u. der Blaustein krystallisiert. Vf. gelang es zwei Jahre später, obigen Prozeſs so umzugestalten, daſs derselbe praktisch ausgeführt werden konnte. Das patentierte Verf. besteht aus 6 Einzeloperationen: 1. Auskochen der Sulfide mit starker H_2SO_4 in eisernen Töpfen. — 2. Herauslösen des $CuSO_4$ und Ag_2SO_4 in verbleiten Gefäſsen, wobei ein Rückstand, der das Au u. Pb der Sulfide enthält, auch reich an Silber ist, zurückbleibt. — 3. Ausfällung des Ag aus der filtrierten Lsg. durch Cu-Platten. — 4. Aussüſsen, Trocknen, Pressen und Schm. des Cement-Ag. — 5. Überführung der Lsg. in kryst. $CuSO_4$ u. Wiedergewinnung des Säureüberschusses für eine neue Operation. — 6. Behandlung der Au-haltigen Rückstände. Zur Verarbeitung gelangen DALY-Sulfide, welche im Mittel 10 Unzen Ag und 11 Unzen Au pro Tonne enthalten und 27,2 % Cu und 0,33 % Pb führen.

Beim Sd. der Sulfide mit starker H_2SO_4 werden erstere in Sulfate umgewandelt. Ag_2SO_4 ist l. in starker H_2SO_4, während wasserfreies $CuSO_4$ fast unl. darin ist. Bei den Cu-reichen DALY-Sulfiden entsteht infolge dessen eine groſse Menge unl. Sulfate. Nach dem Sd. wird die Charge in verbleite Tanks gebracht, die mit W. und verd. Lsgg. beschickt sind. Hier gehen Ag_2SO_4 und $CuSO_4$ in Lsg. Die Lsg. wird nun filtriert und das Filtrat mit Cu behandelt zur Ag-Fällung. Nach Absetzen des Ag werden die Lsgg. konz. und auf Blaustein verarbeitet. Periodisch wird das Cementsilber vom Filter entfernt, getrocknet, gepreſst u. geschm. Die Mutterlaugen werden konz., kryst. und die wiedergewonnene S. endlich zurück in den Topf gegeben. Der Rückstand des Lösebottichs wird herausgenommen, etwas ausgewaschen und behufs Gewinnung der letzten Reste des Ag nochmals mit S. gekocht. — Der DEWEY-Prozeſs liefert vor allem eine hohe Ag-Ausbeute. Da man es während des ganzen Prozesses mit Fll. zu thun hat, so fallen die Verluste fort, die beim Umgehen mit trockenen Prodd. unvermeidlich sind. Endlich kommt auch kein Röstverlust in Frage. Das Verfahren beansprucht nur kleinen Raum, ist einfach auszuführen und

soll großen Gewinn abwerfen. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 643—54. Juli. Washington.) Hefel

E. **Bock**, *Studien über die Lösungsfähigkeit des Goldes in Cyankali*. Ein Beitrag zum Mac Arthur-Forrest-Prozeſs. Vf. brachte 0,5% K teils luftfrei, teils lufthaltig, teils von 99%ig., teils von 70%ig. KCy bei versch Temperaturen (5—24° C.) zur Einwirkung auf Feingold. Er konnte von neu stätigen, daſs Ggw. von O erforderlich ist, damit der Lösungsprozeſs vor sich. Seiner Ansicht nach liegt hierin eine elektrolytische Erscheinung vor. Nach Vorgänge in Konzentrationsketten entsteht ein Strom zwischen O als der Elektrode (Gaselektrode) und Au als der anderen Elektrode, welcher den lyten, die KCy-Lsg., in das +K-Ion und das —Cy-Ion spaltet. Die negativ Ionen treten an das Au und verbinden sich mit unzers. KCy zu AuCy, K K-Ionen verbinden sich mit O und geben mit W. Kalilauge. Je unreiner nutzte KCy war, desto mehr wurde durch Einw. der Luft zers., und desto g war seine lösende Kraft auf Au. Die frühere Ansicht, daſs Au durch HCy gelöst wird, fand Vf. nicht bestätigt; allerdings geht die Lsg. sehr langsam v z. B. lösten 200 ccm 0,5%ig. HCy binnen 14 Tagen nur 0,011 g Au. Für KCy-Lsg ergab sich eine Dauer von etwa vier Tagen als genügend für völlig nutzung des KCy. Durch Reinheit des KCy und Temperaturerhöhung schein Zeit abgekürzt zu werden. Vielfach wird in der Praxis versucht, durch Zug O-abspaltenden Verbb., wie CrO_3, $KMnO_4$, Persulfate, Nitro- u. Nitrosoverbb., chlorite etc., zur Lauge den Prozeſs zu fördern. Es müssen jedoch alle Mit worfen werden, welche KCN zu KCNO oxydieren, da letzteres nicht lös Au wirkt. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **50**. 245—48. 24/7. Techn. Hochschule A Schmitz-Du

C. **W.**, *Zur Bleischeidung der Melasse nach Kassner*. Zu den Ausfüh Kassner's (**96**. I. 1180) bemerkt Vf. folgendes: Die Filtrierfähigkeit und Aus fähigkeit des Pb-Disaccharates stehen nach des Vfs. Versuchen dem des Sr- charates bedeutend nach. Auf gleiche Zuckermenge ist nach dem Pb-Verf eine dreimal gröſsere Schlammmenge auszusüſsen. Auf 1000 Doppelzentnern, haltend 10 Doppelzentner KCl und 5 Doppelzentner K_2SO_4, berechnet sich PbO-Verlust von 21 Doppelzentnern. Die 6,4 Doppelzentner PbO, als festgelegt, erfordern mindestens 4 Doppelzentner K_2CO_3 = 112 Mk. zur Zers erhalten werden 5 Doppelzentner K_2SO_4 = 45 Mk. Die gute Auswaschung K_2SO_4 und K_2CO_3 aus dem Pb-Schlamm wird sehr kostspielig. Es wird also nach Kassner's Vorschlag kein günstiges Kalkül erhalten. 250° werden zur Zers. des $PbCO_3$ nicht genügen. Bei 450° beginnt $PbCl_2$ zu schmelzen, so daſs bei Temperatur höhere PbO-Verluste durch Verschlackung eintreten werden. Geg der von Kassner behaupteten völligen Entbleiung der saturierten Säfte wi die Löslichkeit von $PbCl_2$, $PbSO_4$, $PbCO_3$ in Zuckerlsgg. hingewiesen. Die bleiung durch den elektrischen Strom kann durch kleine Fehler im Betriebe in gestellt werden. (Dingl. Pol. J. **301**. 46—47.) Schmitz-Du

H. **Beckurts**, *Über Alapurin*. Dieses neue Wollfett der norddeutschen kämmerei zeichnet sich durch Reinheit, Geruchlosigkeit und schöne, hellgelbe aus, welche Eigenschaften durch vervollkommnete Eindampfsvorrichtungen der F erzielt wurden. Das Alapurin schm. bei 46°, ist ll. in Chlf. u. Ä., wl. in A., ca. 0,006% Asche und nimmt das 3½-fache seines Gewichtes an W. auf. S 0,112, Jodzahl 20,8, Refraktionsindex 1,4783. Infolge seiner Reinheit besitzt Wollfett gegenüber den früheren Handelsmarken erhebliche Vorzüge. (Apoth.- 543—44. 22/7.) v. So

---

Schluſs der Redaktion: den 11. Aug. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 10. 2. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Loeb, *Die Bedeutung der Elektrochemie für die organische Chemie.* Indem der Vf. willkürlich ein Atom, das einen anderen Energiegehalt besitzt, als im freien Zustand, als Ion bezeichnet, glaubt er, alle Rkk. der organischen Chemie als Ionenrkk. auffassen zu dürfen und damit einen Weg gefunden zu haben, die Rkk. der organischen Chemie auf elektrochemischem Wege zu deuten. Durch den Kunstgriff, das, was zu beweisen ist, in die Definition einzuführen, kann aber ein Fortschritt der Erkenntnis nicht gewonnen werden, und deshalb sind die Erklärungsversuche des Vfs. von meist sehr problematischem Werte, insbesondere auch der Versuch, den Einfluſs von Mineralss. auf die Esterbildung darauf zurückzuführen, daſs die Minerals. die Bildung von Wasserstoff- und Hydroxylionen aus der organischen S. und damit deren Übergang in das Anhydrid bewirkt. Das Anhydrid addiert dann den A. unter Esterbildung. Wichtiger sind einige vom Vf. zur Prüfung seiner Hypothesen angestellte Versuche. Löst man Phtalsäure in A., setzt einige Tropfen einer S. zu und elektrolysiert, so bildet sich zunächst die theoretische Menge Phtalsäureanhydrid und darauf die theoretische Menge des Phtalsäureesters. Primäre Anhydridbildung findet auch bei der Elektrolyse von organischen SS. statt. Dies geht daraus hervor, daſs bei der Elektrolyse von reinem Eg., der mit H_2S gesättigt ist, sich am positiven Pol kein Schwefel ausscheidet, sondern Sauerstoff, während sich Thioessigsäure bildet:

$$2CH_3.CO_2H = 2CH_3.CO_2 + H_2$$
$$2CH_3.CO_2 = (CH_3CO)_2O + O$$
$$(CH_3CO)_2O + H_2S = CH_3.COOH + CH_3.COSH.$$

Die Reduktion von Nitroverbb. an der Kathode in alkalischer und in saurer Lg. wird vom Vf. theoretisch gedeutet. In alk. Lsg. wirkt primär das Metall reduzierend unter Bildung von Nitroso-, Azoxy- u. Azokörpern, die dann durch den Wasserstoff, der aus dem Kation sekundär entwickelt wird, in Hydrazo- u. Amidokörper übergeführt werden. In saurer Lsg. wirkt nur der Wasserstoff ein, und deshalb entstehen hierbei meist direkt die Hydrazo- oder Amidoverbb., ohne daſs die Zwischenprodd. der Reduktion gefaſst werden können. Versuche über die elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol in Salzs. ergaben, daſs an der Kathode *o*- und *p*-Chloranilin gebildet werden. Da hierbei ein Chloramidophenol nicht unter den Prodd. der Reduktion aufgefunden wurde, hält der Vf. die von Gattermann für die Überführung von Nitroverbb. in p-Amidophenole gegebene Erklärung für richtiger, als die von Elbs. — Man kann die meisten durch den elektrischen Strom ausgeführten Rkk. mit organischen Verbb. so einrichten, daſs dabei elektrische Energie gewonnen wird, d. h. man kann ohne Benutzung einer äuſseren elektrischen Stromquelle die Rk. selbst zur Herstellung eines elektrischen Elementes benutzen. Der Vf. hat verschiedene für diesen Zweck anwendbare Konstruktionen angegeben. (Ztsch. Elektrotechn. u. Elektrochemie **3**. 42—49. 20/7. Hauptversammlung in Stuttgart [20/6.*]. Bodländer.

Alfred H. Bucherer, *Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht. Prioritätserklärung.* Die von Luther (**96**. I. 1251) abgeleiteten und experimentell

gefundenen Gesetzmäſsigkeiten für elektrochemische Vorgänge sind vom Vf. als einfache Folgerungen seiner Theorie schon früher (**96**. I. 409. 410) erkannt worden. (Z. Physik. Chem. **20**. 328—30. 14/7.) BODLÄNDER.

Wyrouboff, *Über die periodische Klassifikation der Elemente.* Die von MENDELEJEFF gegebene Anordnung der Elemente deckt zwar viele interessante Analogien zwischen den einzelnen Gruppen der Elemente auf, darf aber nicht auf den Namen eines Gesetzes oder Systems Anspruch machen. Es besteht keinerlei theoretisch notwendiger Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Wertigkeit. Das Gesetz dürfte daher höchstens als ein empirisches angesehen werden, müſste aber, um als solches zu gelten, ausnahmslos sein. Das ist nicht der Fall. Die Atomgewichte des Tellurs und der Elemente Lanthan, Cer, Neodym und Praseodym werden von dem Vf. als unwiderlegte Argumente gegen das periodische System angeführt. (Les Actualités Chimique, Paris; Chem. News **74**. 31. 17/7.) BODLÄNDER.

Richard Loewenherz, *Über den Einfluſs des Zusatzes von Äthylalkohol auf die elektrolytische Dissociation des Wassers.* Aus den OSTWALD'schen Versuchen über die elektromotorische Kraft einer Gaskette, die Wasserstoff als Gas, Salzs. u. Natronlauge als Fll. enthält, ergiebt sich unter Berücksichtigung der Potentialdifferenz an der Grenzfläche von Säure und Base für die Dissociation des Wassers der Wert $0{,}8 \times 10^{-7}$. Der Vf. stellte Versuche über die elektromotorische Kraft einer Gaskette an, in der die Säure und die Base durch eine Salzlsg., Chlorlithium, getrennt waren und berechnete die an der Grenze der S. und der Base mit dem Chlorlithium auftretenden Potentialdifferenzen nach der Formel von PLANCK. Nach Anbringung der hieraus sich ergebenden Korrektur folgt aus den Versuchen für die Dissociation des Wassers der Wert $1{,}187 \times 10^{-7}$ bei 25°, der mit den von NERNST, WIJS, ARRHENIUS u. SHIELDS u. KOHLRAUSCH gefundenen Werten nahe übereinstimmt. In analoger Weise wurden die elektromotorischen Kräften von Gasketten gemessen, in denen als Lösungsmittel nicht W., sondern Gemische aus A. und W. dienten. Hieraus konnte unter der Annahme, daſs die Korrektionszahlen durch den Zusatz von A. nicht wesentlich geändert wurden, die Dissociation des W. in Gemischen mit A. bestimmt werden. Die Anzahl der in einem Liter Lsg. enthaltenen dissociierten Grammmoleküle Wasser ist:

Gewichtsproz. A.	0	7,4	24,0	41,8	64,8	86,6	92,6	97,4	92,8
$10^{-7} \times$	1,075	0,92	0,69	0,47	0,201	0,0574	0,0270	0,0096	0,00288

Die Dissociation folgt nicht dem Gesetz der Massenwirkung. Wäre letzteres der Fall, so müſste die Zahl der nicht dissociierten Wassermoleküle in einem Liter c zu der Zahl der Ionen c_0 in dem Verhältnis stehen

$$\sqrt{K} = \frac{c_0}{\sqrt{c}}$$

wo $\sqrt{K}$ eine Konstante ist. Der Wert ist aber nicht konstant, sondern nimmt mit steigendem Alkoholgehalt von $4{,}6 \times 10^{-7}$ bis auf $0{,}28 \times 10^{-7}$ ab. (Es ist vom Vf. nicht berücksicht worden, daſs im reinen W. und in den Alkoholwassergemischen neben den Ionen und den einfachen Wassermolekülen auch komplexe Wassermoleküle in überwiegender Zahl vorhanden sind, deren relative Menge wahrscheinlich durch den Alkoholgehalt beeinfluſst wird. Der Ref.)

Die Leitfähigkeit eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln ist nach NERNST der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels proportional. Dies wird auch durch die vorliegenden Versuche bestätigt. Die durch den Werth $\sqrt{K} = \frac{c_0}{\sqrt{c}}$ ausgedrückte

Dissociation des Wassers in den Alkoholgemischen ändert sich nahezu proportional den von PERESCHIN bestimmten Dielektrizitätskonstanten derselben Gemische. Es konnte angenommen werden, dafs, da die aktive Masse eines Lösungsmittels seinem Dampfdruck proportional ist, auch die Beziehung bestehen würde:

$$\frac{c_0^2}{p} = \text{konstant.}$$

Dies ist indessen nicht der Fall. Der Alkoholzusatz setzt die Dissociation des Wassers stärker herab, als nach der durch ihn hervorgerufenen Erniedrigung des Dampfdruckes, resp. des Gefrierpunktes des Wassers zu erwarten gewesen wäre. (Z. Physik. Chem. **20**. 283—302. 14/7. Gottingen, Lab. von NERNST.) BODLÄNDER.

Ernst Cohen, *Über den Verlauf chemischer Reaktionen von Gasen.* L. STORCH hat (**96**. I. 524) aus den Verss. von VAN'T HOFF über die Bildungsgeschwindigkeit des W. geschlossen, dafs dieser Prozefs eine neun-, resp. zwölfmolekulare Rk. sei. Ein solcher Schlufs ist unrichtig, da die Bildungsgeschwindigkeit des W. in hohem Grade von der Beschaffenheit der Gefäfswände abhängt und deren Einflufs mit der Versuchszeit in einer nicht kontrollierbaren Weise variiert. Welchen Einflufs die Gefäfswände auf Rkk. in Gasen besitzen, geht aus des Vf.'s Verss. über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs hervor, in denen sich eine Konstante für die Zersetzungsgeschwindigkeit erst ergab, als die Glaswände vollständig mit festem Arsen bedeckt waren. (Z. Physik. Chem. **20**. 303—6. 14/7. Amsterdam. Chem. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

Karl v. Than, *Über eine Kompensationsmethode der Gasometrie.* Um bei gasometrischen Unterss. alle aus Ungenauigkeit der Thermometerablesungen entspringenden Fehler zu vermeiden, die Korrektionen zu umgehen und die Berechnungen auf ein Minimum zu reduzieren, wendet der Vf. eine einfache Kompensationsmethode an. In eine grofse, tiefe Quecksilberwanne taucht das Eudiometer u. ein Kompensationsrohr. Letzteres enthält Stickstoff von genau 10 ccm Normalvolum. Das Rohr trägt vier Marken bei 12,5, 14,28, 20 und 50 ccm Normalvolum, so dafs, wenn das Gas durch Heben des Rohres bis zur Marke von 20 ccm ausgedehnt ist, sein Druck 0,5 Atmosphären beträgt, während der 50 ccm-Marke ein Druck von 0,2, der 12,5 ccm-Marke ein Druck von 0,8 und der 14,28 ccm-Marke ein Druck von 0,7 Atmosphären entspricht. Das Eudiometer ist in $^1/_{10}$ ccm geteilt. Durch Senken des Korrektionsrohres stellt man dasselbe so ein, dafs der Meniskus des Quecksilbers genau mit einer bestimmten Marke an dem Rohr, etwa der von 0,5 Atmosphären zusammenfällt. Darauf stellt man den Kreuzfaden eines Fernrohrs genau auf den oberen Meniskus ein und dreht das Fernrohr um eine vertikale Axe, die so eingerichtet ist, dafs das Fadenkreuz genau in derselben horizontalen Ebene bleibt, bis das Eudiometerrohr im Gesichtsfeld erscheint. Dieses wird so gehoben oder gesenkt, dafs der Meniskus des Quecksilbers in demselben genau mit dem Kreuzfaden des Fernrohrs zusammenfällt, und das von dem Gase hierbei eingenommene Volum wird an dem Eudiometer abgelesen.

Bei den beiden Einstellungen hat das Gas im Eudiometerrohr u. der Stickstoff im Kompensationsrohr genau gleichen Druck u. gleiche Temperatur. Das im Eudiometerrohr abgelesene Volum steht also zum Normalvolum des Gases in dem gleichen Verhältnis, wie das vom Stickstoff im Kompensationsrohr bei der Einstellung eingenommene Volum zum Normalvolum. Das letztere Verhältnis ist aber immer ein einfaches, $^5/_4$, $^{10}/_7$, 2 oder 5, und durch Division mit den entsprechenden einfachen Zahlen in das im Eudiometer abgelesene Volum erhält man bequem u. genau dessen Normalvolum. — Man kann ein ähnliches einfaches Verf. auch zur Bestimmung der Dichte eines Gases benutzen. Ein leichtes, tariertes Glasgefäfs von 100—120 ccm

Inhalt, das mit zwei Hähnen versehen ist, und dessen eines Ende in ein Eudiometer eingeschliffen ist, wird mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt u. gewogen. Darauf wird es mit Hilfe des Schliffes auf das Eudiometer gesetzt, das mit Quecksilber gefüllt ist. Nach dem oben beschriebenen Verf. wird das Normalvolum des gewogenen Gases festgestellt, und aus Gewicht und Normalvolum wird die Dichte bestimmt. (Z. Physik. Chem. **20**. 307—20. 14/7. Budapest.) BODLÄNDER.

C. Hoitsema, *Einige Bemerkungen über den Endpunkt der Silbertitrierung nach Gay-Lussac.* Vermischt man genau äquivalente Mengen Chlornatrium u. Silbernitrat in wss. Lsg., so erhält man über dem Chlorsilbernd. eine Fl., aus der sowohl durch Silbernitrat als durch Chlornatrium noch ein Nd. gefällt wird. Von 20 Tropfen einer $^1/_{10}$-normalen Lsg. giebt noch jeder einen eben erkennbaren Nd. Als neutralen Punkt bezeichnet MULDER denjenigen, bei welchem die Lsg. mit Silbernitrat u. mit Chlornatrium gleichstarke Ndd. giebt. Diese Vorgänge erklärt der Vf. in bekannter Weise auf Grund der Theorie der elektrolytischen Dissociation durch die Löslichkeit des Chlorsilbers und die Verminderung seiner Dissociation in Ggw. von Chlor- oder Silberionen anderer Salze. Die geringste Menge Chlorsilbernd., der noch zu erkennen ist, ist 1 Tl. in 3—5 Millionen Teilen W. Bromide u. Jodide geben bei der Titrierung von Silberlsg. wegen der geringeren Löslichkeit des Brom- und Jodsilbers nicht die Erscheinung, dafs Lsgg. auftreten, aus denen durch Silberlsg. u. durch Haloidlsg. ein Nd. hervorgerufen wird. (Z. Physik. Chem. **20**. 272—82. 14/7.) BODLÄNDER.

A. A. Jakowkin, *Über die Beziehungen zwischen den Gesetzen der aktiven Massen und des osmotischen Druckes.* Der Vf. sucht die Gesetze der Dampfdruckerniedrigung und des osmotischen Druckes als Spezialfälle des Gesetzes der aktiven MM. abzuleiten unter der Annahme, dafs eine Lsg. eine in Dissociation befindliche Verb. zwischen Lösungsmittel und gel. Stoff darstelle. Die Verteilung des Lösungsmittels zwischen Lsg. u. Dampfphase gehorcht denselben Gesetzen, die z. B. für die Verteilung von Brom zwischen einer wss. Bromkaliumlsg. und Tetrachlorkohlenstoff gelten (vgl. S. 228). (Z. Physik. Chem. **20**. 321—27. 14/7. Moskau.) BODLÄNDER.

Emil Petersen, *Über indirekte Esterbildung.* Der von TAFEL (**96**. I. 1260) gegen die Verss. des Vf.'s (**95**. I. 819) erhobene Einwand, dafs die durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Methylalkohol entstandene Lsg. kein Chlormethyl enthalte, ist berechtigt. Trotzdem bleibt aber die vom Vf. angewandte Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Esterbildung durch organische SS. brauchbar, und die Werte der Konstanten sind nach dieser Methode richtig bestimmt. Die durch allmähliche Esterifizierung des Chlorwasserstoffs eintretenden Störungen sind innerhalb der benutzten Grenzen der Zeit u. der Konzentration nur sehr klein. (Z. Physik. Chem. **20**. 331—39. 14/7. Kopenhagen.) BODLÄNDER.

R. Ed. Liesegang, *Über einige Eigenschaften von Gallerten.* Der Vf. beschreibt eine grofse Anzahl von Beobachtungen über die Verbreitung von Lsgg. in Gelatinegallerte, über Rkk. zwischen zwei Lsgg., die sich in der Gallerte bei der Diffusion begegnen, und über Elektrolysen von Salzen, die sich in Gallerten befinden. Es treten hierbei zahlreiche interessante Erscheinungen auf, namentlich die Bildung gewisser Strukturen in der vorher strukturlosen M., u. die Entstehung von Ndd. nicht in zusammenhängenden MM., sondern in einzelnen, scharf von einander getrennten Linien, zwischen denen sich kein Nd. befindet. Auch kann die Dissociation mancher Lsgg. durch verschieden schnelle Diffusion ihrer Bestandteile, namentlich von Salzsäure enthaltenden Eisenchloridlsgg., in den Gallerten verfolgt werden. Der Vf. glaubt, dafs solche Beobachtungen für die Erklärung der Entw. u. der Lebenserscheinungen von Organismen von Bedeutung sein können. (Naturw. Wchschr. **11**. 353—62. 26/7.) BODLÄNDER.

C. **Barus**, *Der Vorlesungsversuch mit flüssigem Kohlendioxyd* (Fig. 57). Die Erscheinungen des kritischen Zustandes der Kohlens. werden durch Projektion im Sonnenlicht unter Erhitzung im Luftbade am besten demonstriert, da in einem Wasserbade die fl. Kohlens. durch Projektion kaum nachweisbar ist. Zur Demonstration wird der Fig. 57 im Grundrifs gezeichnete App. benutzt. *A* ist ein durch die Glasfenster *a a* geschlossener Holzkasten, der in der Mitte eine durch den Kork *B* befestigte horizontale, drehbare Stange trägt, in der das Kohlendioxydrohr *d* vertikal befestigt ist. Neben dem Kohlendioxydrohr befindet sich eine Millimeterskala *e*, deren Bild zusammen mit dem des Kohlendioxydrohrs durch das bei *L* eintretende Sonnenlicht durch das Diaphragma *D D* u. die Linse *F* auf den Schirm *G* geworfen wird. Man kann die geringe Zähigkeit des fl. Kohlendioxyds durch Drehen des Rohres *d* um die horizontale Axe demonstrieren. Die Erwärmung des Luftbades

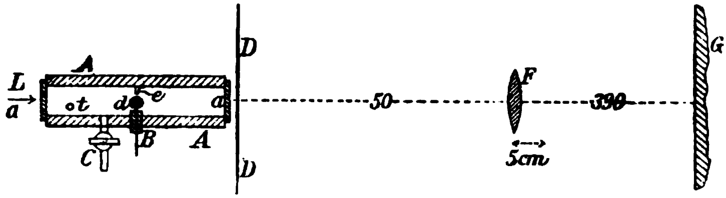


Fig. 57.

A a A a erfolgt durch einen bei *C* am unteren Ende des Kastens eintretenden erwärmten Luftstrom. Das Thermometer bei *t* dient dazu, die Lage des Meniskus des fl. Kohlendioxyds bei den einzelnen Temperaturen zu bestimmen. Bei späteren Demonstrationen dient der Meniskus mit der Millimeterskala selbst als empfindlichstes Thermometer. Durch die Linse *F* wird nicht gleichzeitig ein scharfes Bild des fl. und des gasförmigen Kohlendioxyds auf *G* projiziert. Vielmehr mufs man die Linse, nachdem man ein scharfes Bild des fl. Kohlendioxyds erhalten hat, 5,5—6 cm vorwärts schieben, um die Dampfsäule zu projizieren. Es war anzunehmen, dafs, wenn ein allmählicher Übergang der Fl. in das Gas stattfindet, auch die Brechungsexponenten von Fl. und Gas in der Nähe des kritischen Punktes fast gleich werden würden, so dafs die Verschiebung der Linse immer kleiner werden müfste. Das ist aber nicht der Fall; vielmehr bleibt die notwendige Verschiebung zwischen 17 und 29° 5,5 cm.

Höher konnte die dem Vf. zu Gebote stehende Röhre nicht erwärmt werden, weil sie zu viel Fl. enthielt, so dafs die Gassäule bei 29° schon verschwand. — Der Vf. hält es für möglich, dafs das Gas bei dem kritischen Durck ebenso wie die Fl. aus Molekülen C_2O_4 besteht, die bei diesem Druck keine Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz zeigen. (Am. J. Science, Silliman [4.] **2**. 1—4. Juli. Providence R. J.)

Bodländer.

Anorganische Chemie.

Edward W. Morley, *Über die Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff und über das Verhältnis ihrer Atomgewichte II. II. Teil: Über die Dichte von Wasserstoff.* (Forts. von S. 145.) Es wurden fünf Bestimmungsreihen ausgeführt. Bei der ersten und zweiten wurde das durch Elektrolyse gewonnene und durch Absorption durch Palladium und nachfolgende Erhitzung des Palladiumwasserstoffs gereinigte Gas in Glasballons gewogen. Die Volume variierten von 8,8—20 l. In der ersten Versuchsreihe (15 Vers.) wurde die Temperatur mit Quecksilberthermometern, der

Druck mit dem Manobarometer gemessen. In der zweiten Versuchsreihe (19 Verss.) blieb die Temperatur bei der Druckmessung konstant der des schmelzenden Eises, so daſs nur der Druck durch ein Syphonbarometer zu messen war. In den drei übrigen Versuchsreihen erfolgte die Wägung des Wasserstoffs in zugeschmolzenen Röhren, welche die Hauptmenge des Wasserstoffs als Palladiumwasserstoff enthielten, so daſs gröſsere Gewichtsmengen des Gases — ca. 3,7 g — gewogen werden konnten. Dann wurden das Volum und der Druck des aus dem Palladium entwickelten Gases bei der Temperatur des schmelzenden Eises festgestellt. Die letzten drei Versuchsreihen, in denen die Form u. Konstruktion der App. oft geändert wurden, umfaſsten 8, 6 und 11 Verss. Die Mittelwerte der fünf Versuchsreihen für D. bei 0°, 760 mm und 45° geographischer Breite sind:

I.	II.	III.
0,089 938	0,089 970	0,089 886 $\pm$ 0,000 004 9

IV.	V.
0,089 880 $\pm$ 0,000 008 8	0,089 866 $\pm$ 0,000 003 4.

Als wahrscheinlicher Wert ergiebt sich aus den am meisten zuverlässigen drei letzten Reihen die Zahl 0,089 873 $\pm$ 0,000 002 7. (Smitshonian Contributions to Knowledge **1895**; Z. Physik. Chem. **20**. 242—71. 14/7.) Bodländer.

Masumi Chikashigé, *Das Atomgewicht des japanischen Tellurs.* Divers, Shimosé u. Shimidzu beschrieben 1883 ein japanisches Vorkommen von Tellurschwefel mit 0,17% Fe, 0,06% Se, 0,01% As, Spuren von Molybdän u. erdiger Substanz und 99,75% S. Das aus diesem Material durch Divers isolierte Tellur wurde zur Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen benutzt. Das Verf. war genau das von Brauner eingeschlagene. Das Tellur wurde sorgfältig gereinigt. (Die Methoden der Reinigung sind nicht angegeben. Ref.) Durch reines Brom wurde das Tellur in das Tetrabromid übergeführt, dieses wurde sublimiert und das in gewogenen Mengen des Tetrabromids enthaltene Brom wurde durch Silberfällung bestimmt. In drei Bestimmungen entsprachen 4,1812, 4,3059 und 4,5929 g Tetrabromid 4,0348, 4,1547 und 4,4319 g Silber, woraus sich die Atomgewichte 127,57—127,61, im Mittel 127,59 ergeben. Der Umstand, daſs das für diese Bestimmungen benutzte Tellur ein ganz anderes Vorkommen hat, als das ungarische und nordamerikanische, daſs es namentlich nicht mit Schwermetallen zusammen auftritt, spricht dagegen, daſs etwa dieselben Verunreinigungen eines unbekannten Elementes in gleicher Menge dem von Brauner u. Staudenmaier (**96**. I. 11) und dem vom Vf. benutzten Tellur beigemengt waren. Daſs Tellur zusammen mit Schwefel u. Selen in Japan auftritt, kann als Argument dafür aufgefaſst werden, daſs die drei Elemente in eine Gruppe gehören. (J. Chem. Soc. London **69**. 881—84. Juli. Japan. Imperial University.) Bodländer.

Paul Chrétien, *Über einige Verbindungen der Jodsäure mit anderen Säuren.* Jodsäure verbindet sich mit Molybdän-, Wolfram- und Phosphorsäure. Von den beiden ersten Verbb. wurden folgende Salze gewonnen: Molybdänjodsäureverbindungen: Na-Salz, $J_2O_5.2MoO_3.Na_2O.H_2O$, entsteht beim Kochen von 100 g Na-Jodat mit 70 g wasserfreier Molybdäns. in 3—4 l W. in Form feiner Krystallnadeln, wl. in W., leichter l. in HNO_3. — Bei Zusatz von 150 g Molybdänoxydhydrat $MoO_3.2H_2O$, zu einer wss. Lsg. von 100 g Na-Jodat entstehen Krystalle von der Zus. $J_2O_5.4MoO_3.Na_2O$. — K-Salz, $J_2O_5.2MoO_3K_2O.H_2O$, glänzende Blättchen. — Ba-Salz, feine, voluminöse Nadeln. — *Molybdänjodsäure*, $J_2O_5.2MoO_3.2H_2O$, entsteht bei Zusatz von H_2SO_4 zur salpetersauren Lsg. des Ba-Salzes. Beim Eindampfen der filtrierten Lsg. erhält man die krystall. S., welche in W. ll. ist. — Metawolframjodsäureverbindungen. Die Wolframs. ist unl. in Jods. und in den Jodaten, aber die Metawolframs. verbindet sich mit der Jods. Bei Zusatz von Metawolframs.

zur k. Lsg. eines Jodats entstehen nach einiger Zeit krystall. Ndd., wl. in W., von der allgemeinen Formel $J_2O_5.4(WoO_3)_mM_2O._nH_2O$. Vf. beschreibt die Darst. des K-Salzes $2J_2O_5.4WoO_3.2K_2O.8H_2O$, kleine Krystalle. Andere Salze sollen später beschrieben werden. — Phosphorjodsäureverbindungen. Beim Kochen von sirupöser Phosphors. mit pulv. Jods. wird ein Teil der letzteren gelöst und es entstehen an der Oberfläche der Fl. feine, lange Nadeln. In diesem Augenblick wird die klare Fl. dekantiert und auf 60° gehalten. Allmählich entwickeln sich schöne Krystalle von der Zus. $P_2O_5.18J_2O_5.4H_2O$, welche an feuchter Luft zers. sind und in ein weifses Pulver zerfallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 178—80. [20/7*.].)
HESSE.

H. Moissan, *Die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffes.* III. *Künstl. Darst. von Diamant.* Zahlreich sind die Vers., den Diamant künstlich darzustellen, und MARSDEN gelang es im Jahre 1880 zuerst, aus Zuckerkohle durch Erhitzen von Ag oder einer Legierung von Ag und Pt in einem Tiegel bis zum Schmelzpunkt des Stahles, schwarzen Diamant zu gewinnen. Im allgemeinen waren die seitherigen Versuche lediglich auf die synthetische Darstellung des wertvollsten Edelsteines, weniger auf ein gründliches Studium des Kohlenstoffes gerichtet. Zur sicheren Diagnose des Diamants ist neben der Feststellung seines optischen Charakters u. seiner D. von 3,5 der durch die quantitative Analyse erbrachte Nachweis, dafs wirklich reines C vorliegt, erforderlich; doch ermöglicht schon das Verhalten gegen gewisse Reagenzien die Unterscheidung von manchen Körpern, welche, wie Si_2O, einige Titanverbb., zahlreiche Carbide, Borate, N- und C-Verbb. und Kohlenstoffsiliciummetalle, so hart sind, dafs sie Rubin und sogar weichere Modifikationen des Diamants zu ritzen vermögen. So ist der Diamant im Cl- und HF-Strome bei 1200° ebenso unangreifbar, wie in schmelzendem Kaliumdisulfat; ferner auch beständig gegen Oxydationsmittel, wie Kaliumchlorat u. Salpetersäure, welche sämtliche andere Kohlenstoffmodifikationen zersetzen. Kaliumchlorat und -nitrat greifen nach DAMOUR nur den schwarzen Diamant an, während dahingegen durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten bei 1000—1200° unter Bildung von CO sämtliche Diamantvarietäten zersetzt werden. Das vom Vf. eingeschlagene, auf dem Druck, welchen flüssiges Metall auf seine durch rasches Abkühlen erzielte feste äufsere Kruste ausübt, beruhende Verf. ist bereits **94**. I. 557 beschrieben worden. Um die durch diese synthetische Methode dargestellten Diamanten mit den im Mineralreich vorkommenden vergleichen u. auf die Bildungsweise der letzteren schliefsen zu können, wurden die in der blauen Erde vom Cap und im brasilianischen Diamantsand vorkommenden mikroskopisch kleinen Individuen isoliert. Die wegen des notwendigen reichlichen Versuchsmateriales und der mannigfaltigsten mineralischen Verunreinigungen recht zeitraubende Manipulation war die folgende: Aufeinanderfolgendes Aufschliefsen u. Auswaschen des Quarzes u. und der Silikate durch längere Digestion mit H_2SO_4, Königswasser und HF; 15-malige Behandlung abwechselnd mit H_2SO_4 und HF, um diejenigen Rubine, welche mit der Pincette nicht fafsbar sind, aufzuschliefsen; ebenso häufiges Erwärmen mit einem Gemisch von chlorsaurem Kali und rauch. Salpeters. und zuletzt mit Flufss. und konz. Schwefels., um den Graphit in Graphitoxyd überzuführen und dieses, sowie den im Laufe der Operationen in das Gefäfs geratenen Laboratoriumsstaub (namentlich Sand und Glassplitter) zu zerstören. Um Substanzverlust zu vermeiden, wurde möglichst nur mit einem Gefäfs gearbeitet. Der Rückstand wurde auf seine Reinheit geprüft, indem mit einem zu einer Pipette ausgezogenen Glasröhrchen etwas vom Boden des Gefäfses zugleich mit einigen Tropfen Fl. aufgenommen u. auf einen Objektträger gebracht wurde. Namentlich bei den letzten Operationen ist es nicht ratsam, den Rückstand völlig trocken werden zu lassen, da es (zumal nach der Behandlung mit Chlorat) oft vorkommt, dafs sich die Körnchen nicht mehr benetzen lassen. Ist letzteres der Fall und erreicht man auch durch Umschütteln das Sinken

der Körnchen nicht, so kann man den Spiegel der Fl. mit absolut. A. üb... Zuletzt wird der Rückstand im Luftbad getrocknet, zunächst in Bromoform ... wo die Körner mit geringerer D. als 2,9 suspendiert bleiben u. zuletzt in Jod... (D. 3,4), in dem der Diamant noch sinkt.

Vf. erhielt verschiedentlich schwarze oder durchsichtige C-Varietäten ... D. Manche Proben mit D. 3,5 enthielten wohlausgebildete Krystalle, ... Rubin und widerstanden einer 12-maligen Behandlung mit trockenem Kali... und rauchender HNO_3, sowie der Einw. von HF und sd. H_2SO_4. Im O ver... sie bei nahezu 900° und ergaben an CO_2 fast genau die durch Rechnung ... bare Menge.

C verhält sich insofern wie As, als es im luftleeren Raume oder bei ... lichem Druck aus dem festen in den dampfförmigen Zustand übergeht, ohne ... zu werden. Wird dampfförmiges C wieder fest, so krystallisiert es als Grap... Bei gewöhnlichem Drucke nimmt jede zu einer hinreichenden Temperatur ... Varietät des amorphen C einen stabilen Zustand an, indem sich Graphit bildet ... der Diamant geht unter denselben Bedingungen, und ohne sich zuvor zu ver... in die nämliche Kohlenstoffmodifikation über. Vf. nimmt an, dafs unter ... Druck C flüssig werden kann. Mit dem Druck nimmt D. des Diamants zu, ... spricht die Thatsache, dafs manche künstlichen Diamanten keine Krystall... sondern gerundete, an Tropfen erinnernde Umrisse angenommen haben, ... optische Anomalien und mechanische Deformationen (Berstung und Zerfall ... regelmäfsigen Fragmenten) mehrfach beobachtet worden sind. Dafür, dafs der ... liche Diamant auf die gleiche Weise entstanden ist wie der künstliche ... Krystallformen, Deformationserscheinungen, tropfenförmige Gestalt, Einschlü... amorpher Kohle in durchsichtigen Krystallen (Krötendiamante der Pariser J... u. Carbonat (schwarzem Diamant). (Ann. Chim. Phys. [7.] 8. 466—558. 2/8.) H...

William Crookes, *Über den Einflufs des Molekülbombardements auf ... manten.* Unterwirft man Diamanten im Vakuum der Einw. von Induktio... so phosphoreszieren die Diamanten sehr schön. Häufig überzieht sich ... Oberfläche mit einer sehr dünnen schwarzen Schicht, welche durch gewöhnli... dationsmittel, die amorphen Kohlenstoff oxydieren, nicht entfernt werden ... schwarze Schicht läfst sich aber durch Digestion mit einem warmen Gemi... Kaliumchlorat mit konz. Salpeters. entfernen, und es geht hieraus hervor, ... aus Graphit besteht. Wie Silber in der Crookes'schen Röhre an der O... rotglühend wird, wird wahrscheinlich auch die oberste Schicht des Diamant... der Einw. der Induktionsströme im Vakuum erhitzt und dadurch in Grap... wandelt. Auf diesem Wege geschwärzte Diamanten nehmen nach jahrelang... bewahrung wieder hellere Farbe an. Der Vf. hält es für möglich, dafs ... Diamanten eigentümliche Molekularbewegung sich allmählich der dünnen ... schicht mitteilt und diese dadurch in Diamant verwandelt. (Chem. News ... 24/7.) Bodlän...

Henri Moissan, *Untersuchungen über die Metallcarbide.* In einem vor der ... Society gehaltenen Vortrag giebt der Vf. einen Überblick über seine Unters... über Metallcarbide, über welche schon früher im einzelnen berichtet worden ist. ... Wismut, Blei und Zinn nehmen auch bei der hohen Temperatur des elekt... Ofens keinen Kohlenstoff auf, flüssiges Kupfer nimmt eine geringe, flüssiges ... eine gröfsere Menge Kohlenstoff auf und scheidet denselben als Graphit ab. ... kohlenstoffhaltige Silber nimmt beim Erstarren ebenso wie das Gufseisen an ... zu, während reines Silber und reines Eisen sich beim Erstarren kontrahieren. ... lich wie Silber verhält sich Aluminium. Die Metalle der Platingruppe lös... ihrem K. viel Kohlenstoff auf und scheiden denselben beim Erkalten als Grap...

Von den Metallcarbiden, welche beim Erhitzen der Oxyde mit Kohle entstehen, entwickeln einzelne in Berührung mit W. Acetylen, andere, wie das Aluminiumcarbid C_3Al_4, entwickeln Grubengas. Mangancarbid CMn_3 giebt ein Gemisch gleicher Volume Grubengas und Wasserstoff. Urancarbid, C_3Ur_2, entwickelt neben gasförmigen KW-stoffen, Äthan und Methan, und Wasserstoff auch flüssige und feste KW-stoffe, namentlich solche der Äthylenreihe und der Acetylenreihe. Es ist wahrscheinlich, dafs bei höherer Temperatur aus dem Urancarbid auch gesättigte fl. KW-stoffe durch Rk. der ungesättigten KW-stoffe mit dem freien Wasserstoff gebildet werden können. Der Vf. hält es für möglich, dafs ein Teil der Lagerstätten von Petroleum, brennbaren Gasen und festen KW-stoffen der Einw. von W. auf Metallcarbide des Erdkerns ihre Entstehung verdankt. Diese Einw. von W. kann durch Brüche der Erdkruste zu Stande kommen und dadurch mit vulkanischer Thätigkeit zusammenhängen. Auch die Entwickelung von Kohlensäure in gewissen vulkanischen Gegenden ist vielleicht auf die Zers. von Carbiden zurückzuführen, da Calciumcarbid in der That unter bestimmten Bedingungen brennt und dabei Kohlensäure entwickelt. — Durch W. nicht zersetzt werden die Carbide des Molybdäns, CMo_2, des Wolframs, CW_2, des Chroms, CCr_4 und C_2Cr_3, des Siliciums, CSi, des Titans, CTi, des Zirkoniums, CZr, und des Vanadiums, CVa. (Chem. News **74**. 15—16. 10/7.) Bodländer.

H. Lloyd Snape, *Mitteilungen über den Ersatz von Chlor in den Chloriden der Nichtmetalle und Metalloide durch Brom und Jod.* Durch Erhitzen mit Bromkalium bei Ausschlufs von W. und Sauerstoff im geschlossenen Rohr wurden Schwefelmonochlorid und Arsentrichlorid teilweise in die Bromide verwandelt, während Kohlenstofftetrachlorid und Phosphortrichlorid nicht angegriffen wurden. Durch Leiten der Dämpfe von Antimontrichlorid über Bromkalium wurde ein Teil des Trichlorids in Tribromid verwandelt. Durch Jodkalium wurden Phosphortrichlorid und Antimontrichlorid leicht in die Jodide verwandelt. Kohlenstofftetrachlorid wurde ähnlich wie Siliciumtetrachlorid nur zum Teil angegriffen und dabei in Kohlenstoff und Jod verwandelt. Schwefelmonochlorid wurde vollständig zersetzt, und es entstanden freier Schwefel und Jod. Erhitzt man Schwefelmonochlorid mit Jodäthyl, so entweicht Äthyljodid; es ist zweifelhaft, ob der Rückstand Schwefelmonojodid enthält oder ein Gemisch äquivalenter Mengen Schwefel und Jod. (Chem. News **74**. 27—29. 17/7. Aberystwyth, Wales.) Bodländer.

Herbert Mac Leod, *Entbindung von Chlor während der Erhitzung eines Gemisches von Kaliumchlorat mit Mangansuperoxyd. (Zweite Mitteilung.)* Brunck (**96**. I. 9) hat des Vfs. Nachweis der Entbindung von Chlor bei der Sauerstoffentwickelung aus einem Gemische von Kaliumchlorat und Mangansuperoxyd (**89**. I. 689. **94**. I. 576) dadurch in Zweifel gezogen, dafs er angab, dafs hierbei fein verteiltes Chlorkalium mitgerissen wird, welches nur schwer aus dem Gase entfernt werden kann. Der Vf. verband das Entwickelungsgefäfs mit einem Kolben von 610 ccm, der leergepumpt war, und in welchem das entwickelte Gas sich ansammelte und mehrere Tage aufbewahrt wurde, bis sich das übergerissene Salz vollständig abgesetzt hatte. Erst dann wurde das Gas mittelst einer Luftpumpe durch eine ammoniakalische Silberlsg. gesaugt. Es fand sich, dafs immer eine geringe Menge Chlor — 0,035 bis 0,0644% vom Gewicht des Chlorats — in dem Gase enthalten war. Auch durch Natriumcarbonatlsg. wurde in einzelnen Versuchen das Chlor absorbiert. Aus einer hinter das Natriumcarbonat eingeschalteten Jodkaliumlsg. wurde kein Jod entbunden, auch dann nicht, als das Gas, ohne längere Zeit aufbewahrt zu werden, direkt aus dem Entwickelungsgefäfs durch die Reagenzien geleitet wurde. Es ist dies ein Beweis dafür, dafs sich kein Ozon bei der Sauerstoffentwickelung bildet, da dieses beim Durchleiten durch eine Natriumcarbonatlsg. nicht zerstört wird. Nach beendeter Entwickelung war der Rückstand im Entwickelungs-

gefäfs immer schwach alkalisch. Die Alkalinität entsprach aber einem geringeren Chlorgehalt des Gases, als dem direkt gefundenen, nämlich 0,015—0,0286 % vom Gewicht des Chlorats. Es ist möglich, dafs ein Teil des Alkalis durch das Mangandioxyd gebunden wurde. Als das Gas aus dem Entwickelungsgefäfs direkt durch Jodkaliumlsg. geleitet und das daraus entbundene Jod mafsanalytisch bestimmt wurde, fand sich, dafs eine 0,0628 % Chlor vom Gewicht des Chlorats entsprechende Jodmenge entbunden war. Da diese Zahl von derselben Gröfsenordnung ist wie die direkt gefundene Chlormenge, so ergiebt sich auch hieraus, dafs das stark oxydierende Gas, das sich aus dem Gemisch entwickelt, nur Chlor und kein Ozon ist. (J. Chem. Soc. London 69. 1015—21. Juli. COOPER's Hill. Royal Indian Engineering College.)

BODLÄNDER.

Percy A. E. Richards, *Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aluminium.* Kommt Aluminium mit einem Quecksilbersalz in Berührung, so überzieht es sich mit Aluminiumamalgam, welches W. leicht unter Bildung von Thonerde zersetzt. Man mufs deshalb sorgfältig darauf achten, Gefäfse oder Gerätschaften aus Aluminium nicht mit Quecksilbersalzen in Berührung zu bringen. [Diese Erscheinung ist längst bekannt und wiederholt beschrieben; vgl. JAHN und HENTZE 78. 380, BÖTTGER 79. 750, ARENDT, Technik der Experimentalchemie I. Auflage Bd. II, S. 11, II. Auflage S. 276. Der Ref.] (Chem. News 74. 30—31. 17/7.) BODLÄNDER.

Henri Moissan, *Untersuchung des Lanthancarbids.* Ein Gemisch von 100 Tln. Lanthanoxyd und 80 Tln. Zuckerkohle wird im Kohlenrohr im elektrischen Ofen 10 Min. lang mit einem Strome von 350 Amp. und 500 Volt erhitzt. Das erhaltene Lanthancarbid, C_2La, ist durchscheinend, gelb gefärbt, krystallinisch, D_{20}. 5,02, wird von Fluor bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei geringerer Wärme unter lebhaften Glüherscheinungen angegriffen. Cl wirkt bei 250° und Brom bei 255° unter Glüherscheinungen ein. Das Carbid verbrennt im Sauerstoff schwieriger als Ceriumcarbid, S reagiert schwierig mit dem Carbid, Selendämpfe haben eine energischere Einw., N und P reagieren anscheinend bei 7—800° nicht. Das im N erhitzte Carbid giebt indessen bei Einw. von schmelzendem KOH wenig NH_3. Verd. SS. greifen das Carbid leicht an, w. konz. H_2SO_4 wirkt zers. unter Bildung von SO_2 ein, rauch. HNO_3 nicht. Beim Erhitzen im NH_3-Strome entsteht ein Nitrid, gasf. HCl wirkt bei dunkler Rotglut unter Bildung von Lanthanchlorid ein, schmelzende Oxydationsmittel, wie $KMnO_4$, $KClO_3$ oder KNO_3 greifen das Carbid unter lebhafter Wärmeentw. an. Wasser zers. das Carbid bei gewöhnlicher Temperatur. Das entstehende Gas enthält Acetylen, Äthylen und Methan. Bei einigen quantitativen Verss. wurde folgende Zus. des Gasgemisches festgestellt:

Acetylen	71,75	70,18	71,17	70,01
Äthylen	1,03	1,15	0,95	2,01
Methan	27,22	28,67	27,88	27,98.

Fast der gesamte C-Gehalt des Carbids wird in gasförmige KW-stoffe umgewandelt, durch Ausschütteln des W. mit Ä. wurden nur geringe Mengen fester u. flüss. KW-stoffe isoliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 148—51. [20/7*.].) HESSE.

A. Granger, *Über die Einwirkung von Halogenverbindungen des Phosphors auf Eisen, Nickel und Kobalt.* Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von PF_3, PCl_3, PBr_3 oder Phosphordijodid werden Eisen, Nickel und Kobalt unter Bildung eines Phosphids und Verb. des Metalls mit dem Halogen angegriffen. Bei Rotglut bildet sich mit Fe u. PCl_3 eine mit Eisenchlorür bedeckte, kryst. M., Fe_4P_2, kleine, eisengraue, sehr glänzende Krystalle. — Mit Ni entsteht das Phosphid Ni_2P_2, welches nach PELLETIER auch bei der direkten Einw. von P auf Ni entsteht. Bei längerer Einw.

des Trichlorids auf Ni bei etwas höherer Temperatur als Rotglut entstehen weißgelbe, glänzende Krystalle von der Zus. Ni_2P. — Auf Co reagiert PCl_3 erst oberhalb Rotglut, man darf aber eine bestimmte Temperatur nicht überschreiten, da sonst auf Kosten der Glasröhre sich ein Kobaltsilikat bildet, welches nicht entfernt werden kann. Bei weißer Rotglut giebt Co das Phosphid Co_2P, stahlgraue, prismatische Nadeln. Diese Verb. entsteht nicht bei Anwendung von Phosphortribromid oder -dijodid, während das Eisen- und Nickelphosphid leicht beim Erhitzen im Dampfe des Jodids gewonnen werden. — Phosphortrifluorid greift bei Rotglut diese Metalle an, aber das gebildete Phosphid ist durch das Fluorid und durch die Zerstörungsprodd. des App. verunreinigt. Mit Ni wurde indessen ein analysenreines Phosphid gewonnen, welches sich mit dem obigen als identisch erwies. — Das Eisenphosphid Fe_4P_3 ist wl. in Königsw., Ni_2P u. Co_2P sind darin ll., desgl. in HNO_3. Alle drei Verbb. werden durch Cl und geschmolzene Alkalien zers. u. verlieren beim Erhitzen Phosphor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 176—78. [20/7*.].) Hesse.

Raoult Varet, *Über die Oxysalze des Quecksilbers.* Aus den Verss. des Vfs. folgt: 1. die Quecksilberoxysalze folgen streng dem Gesetz der thermochemischen Maße. 2. Quecksilbernitrat existiert in seinen salpetersauren Lsgg. als neutrales Salz. — 3. Das in überschüss. H_2SO_4 gelöste Merkurisulfat befindet sich darin als saures Salz, welches vollkommen mit den entsprechenden Na- u. K-Salzen vergleichbar ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 174—76. [20/7*.].) Hesse.

L. A. Hallopeau, *Einwirkung von Ammoniak auf Kalium- und Natriumparawolframat.* Bei Zusatz von überschüssigem NH_3 zu einer konz. Lsg. von Kaliumparawolframat, $12WoO_3.5K_2O.11H_2O$, entsteht ein kryst. Nd., ll. in w. W., wl. in k. W., von der Zus. $12WoO_3.5[{}^1/_2(NH_4)_2O + {}^1/_2K_2O] + 11H_2O$, rhomboidale, dünne Blättchen. Diese Verb. entsteht aus der Vereinigung von 1 Mol. Kaliumparawolframat und 1 Mol. Ammoniumparawolframat, welche in triklinen Prismen krystallisieren. Die von Marguerritte und von Laurent dargestellten Kalium- u. Ammoniumwolframate sind obiger Verb. nicht analog. Das von Marguerritte dargestellte Salz hatte die Formel: $K_2O.2WoO_3(NH_4)_2O.2WoO_3 + 6H_2O$, das von Laurent die Zus. $13[12WoO_3.5K_2O.H_2O + 36aq.] + 7[12WoO_3.5(NH_4)_2O.H_2O + 36aq]$. — Bei der Einw. von NH_3 auf Natriumparawolframat wird ein analoges Resultat nicht erhalten. Es entsteht ein in w. W. ll. Nd. von der Zus. $12WoO_3.4(NH_4)_2O.Na_2O + 14H_2O$, rhomboidale Prismen, welche auf polarisiertes Licht schwach einwirken. — Bei tropfenweisem Zusetzen des NH_3 zum Natriumwolframat bewirkt jeder Tropfen einen Nd., welcher beim Umrühren wieder verschwindet. Wenn man mit dem Zusetzen aufhört, wenn dieser Nd. nicht mehr schnell verschwindet, so scheiden sich beim Stehen der Lsg. Krystalle von der Zus. $12WoO_3.3(NH_4)_2O.2Na_2O + 15H_2O$ aus, welche Verb. schon von Marignac dargestellt worden ist. Beim Umkrystallisieren der Verb. wurde zufällig die Bildung eines Produktes von der Zus. $16WoO_3.3(NH_4)_2O.3Na_2O + 22H_2O$ beobachtet. — Vorstehende Verss. sind wieder ein Beweis für die Verschiedenheit der chemischen Eigenschaften des Natrium- u. Kaliumwolframats. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 180—82. [20/7.*] Sorbonne. Labor. für allgemeine Chemie.) Hesse.

L. Brizard, *Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Nitrosoverbindungen des Osmiums.* Bei Ausdehnung der früher (**96**. I. 1056) mit Ruthenium unternommenen Verss. auf die Osmiumverbb. wurden andere Resultate erhalten. In alk. Lsg. giebt das Kaliumosmiamat, OsNOOOK, bei Behandlung mit Formol (Kochen) einen schwarzen, gelatinösen Nd., ll. in HCl zu einer grünen Fl. Die Lsg. giebt beim Verdampfen mit einem Alkalichlorid keinen kryst. Körper. Die Verb. enthält N, da sie bei der Reduktion mit H Ammoniak entwickelt. — In saurer Lsg. wurde

eine krystallinische Verb. erhalten. Eine lauwarme Lsg. des Osmiamats wird mit einer Lsg. von Stannochlorid in HCl behandelt. Die braune Lsg. liefert, mit KCl eingedampft, ein braunes, glänzendes Krystallpulver von der Zus. $OsNH_2.Cl_3.2KCl$, l. in W., zu einer gelbgrünen Lsg., welche nach einiger Zeit sich violett färbt und einen amorphen Nd. von gleicher Farbe ausscheidet. Die Verb. ist unl. in A., Ä, Chlf., Bzn., Aceton, wl. in einer konz. Lsg. von KCl, giebt beim Calcinieren Dämpfe von NH_4Cl, HCl und Osmiumperoxyd. Beim Erhitzen der Lsg. der Verb. mit KOH entsteht NH_3 und ein schwarzvioletter Nd., l. in HCl. Mit HCl entsteht ein Chlorhydrat des amidierten Chloroosmiats von der Formel $OsNH_2.Cl_3.2KCl.HCl$, welches beim Aufnehmen in konz. w. HCl vollkommen in das Chloroosmiat $OsCl_4.2KCl$ verwandelt wird. Das amidierte Chloroosmiat wirkt reduzierend, in saurer Lsg. wird $KMnO_4$ sofort entfärbt, in alk. Lsg. entsteht gleichzeitig ein kastanienbrauner Nd. Mit Merkurichlorid bildet sich ein grauer Nd., Cuprisalze werden zu Cuprosalzen reduziert, desgl. FEHLING'sche Lsg. Ammoniakalisches $AgNO_3$ giebt den charakteristischen, grauen Nd. — Vorstehende Verss. zeigen, dafs der Verb. die obige, nicht die nach den Analysenergebnissen auch noch in Betracht kommende Formel $Os_2(NH_2)_2Cl_6.4KCl$ zukommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 182—85. [20/7.] École Normale. Chem. Labor.) HESSE.

Henri Gautier, *Über das Schmelzen von Metalllegierungen.* Vf. vergleicht die FF. von Metalllegierungen mit denjenigen der Salzgemische, welche von LE CHATELIER studiert worden sind. Letzterer unterscheidet bei den Bedingungen der Erstarrung von Salzgemischen drei verschiedene Fälle, von welchen ein jeder sich durch eine besondere Schmelzpunktskurve darstellen läfst, derart, dafs aus der Unters. der Kurve ein Schlufs auf die Bedingungen des Erstarrens gemacht werden kann. Bei den Metalllegierungen kann man analoge Erscheinungen beobachten. Wenn man aus den für eine Anzahl Legierungen bekannten FF. eine Kurve konstruiert, so erhält man analoge Formen wie für die Salzgemische. So entsprechen die Legierungen von Sn mit Zn, Sb und Pb dem Fall, in welchem sich keine Verb. bildet, diejenigen von Cu mit Sn und Sb dem Fall, wo eine solche sich bildet. Diese Verbb. sind isoliert worden und haben die Zus. $SnCu_3$ und $SbCu_2$. Der Fall der isomorphen Mischungen wird durch die Gold-Silberlegierung dargestellt. Die Unters. der FF. von Metalllegierungen scheint also Aufschlüsse über die Konstitution derselben zu geben. In der folgenden Tabelle sind die mit Hilfe des thermo-elektrischen Paares

Sn-Ni	Temp. Grade	Sn-Al	Temp. Grade	Al-Ag	Temp. Grade	Sb-Al	Temp. Grade
0	232	0	232	0	650	0	632
0,01	231	0,05	229	20	615	1,13	630
5	670	1	328	44	585	5,42	855
10	800	2,4	390	70,2	570	8,40	945
25	1165	—	—	79,7	645	10,28	1030
33,33	1270	5,5	470	84,6	720	14,66	1048
40	1310	7	500	88,7	750	18,65	1035
50	1290	8,5	520	89,7	740	25	1010
66,66	1190	12,5	565	91,8	760	36,43	983
75	1230	15,7	580	94,0	790	54,47	950
83,3	1320	19	565	96,3	815	60,00	945
90,9	1390	20,5	553	98,75	885	66	950
100	1450	27	558	100	954	68,52	940
		54	605			84,89	800
		70	622			91,9	734
		83	637			100	650
		100	650				

von Le Chatelier bestimmten EE. von Legierungen angegeben. Die Zus. derselben ist ausgedrückt durch die Angabe des Gewichts des höher schmelzenden Elementes in 100 Teilen Legierung (siehe vorstehende Tabelle).

Die Schmelzpunktskurven (vergl. Original) zeigen, dafs diese Legierungen dem Fall bestimmter Verbb. entsprechen, da jede Kurve aus drei Ästen sich zusammensetzt. Die Stellung der Maxima gestattet es, die Formeln dieser Verbb. vorauszusehen. Diese Verbb. werden die Formeln Ni_3Sn_2, SnAl oder Sn_2Al_3, Ag_2Al u. SbAl haben. Dieselben wurden bis jetzt nicht isoliert, Wright hat die letzteren dargestellt. — Die Sb-Al-Legierungen zeigen einige interessante Eigentümlichkeiten. Der F. einer binären Legierung ist immer niedriger als derjenige des höher schmelzenden Bestandteiles. Für die Mehrzahl der Sb-Al-Legierungen (mehr als 2°/₀ Al) ist das umgekehrte der Fall, sie schmelzen höher als Al. Es giebt nur eine analoge Ausnahme: die sehr goldreichen Al-Au-Legierungen. Dieser Thatsache entspricht es, dafs Roberts-Austen eine bei 1070° schm. (20° höher als Au) Verb. Al_2Au isoliert hat. Diejenigen der Sb-Al-Legierungen, deren Zus. gleich ca. AlSb ist, haben die sonderbare Eigenschaft freiwillig, zu Pulver zerfallen, das so gebildete Pulver hat F. 1100°. Vf. glaubt, dafs die Erscheinung von einer Oxydation herrührt. -- Der F. des Sb ist 632°, nicht, wie fälschlich angegeben wird, 430°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 109—12. [13/7*.].) Hesse.

Henri Gautier, *Über Metalllegierungen*. Aufser den in der vorstehenden Arbeit vorgesehenen Fällen kann noch der Fall eintreten, dafs zwei nicht isomorphe Metalle mit einem von ihnen eine isomorphe Verb. bilden. Bei Salzgemischen sind solche Fälle bekannt. In der folgenden Tabelle sind in gleicher Weise, wie in der vorst. Arbeit, die Zus. und EE. einiger Metalllegierungen angegeben:

Cd-Ag	Temperatur Grade	Zn-Ag	Temperatur Grade	Sn-Ag	Temperatur Grade
0	322	0	433	0	232
4	355	6,25	465	4,86	221
10,6	422	30	595	16,66	312
21,75	525	52,17	695	25	355
36,23	660	58	715	33,33	390
42	710	62	690	40	430
51	755	72,50	695	50	475
60,16	805	76,60	730	58,82	535
68,65	840	89,54	870	66,66	600
77,63	880	94,24	910	74,62	682
86,1	925	100	955	83,33	815
91,8	945			90,9	900
95,5	950			100	954
100	954				

Wenn man diese Resultate graphisch darstellt, so erhält man Kurven (vergl. Original), welche nicht den vorher für geschmolzene Salzmischungen angegebenen Fällen entsprechen. Während aufserdem die Auflösung von einer geringen Menge eines Metalls in einem niedriger schmelzendem im allgemeinen den E. des letzteren erniedrigt, beobachtet man in den vorstehenden Fällen beim Zusatz geringer Mengen Ag zu Zn oder Cd eine Erhöhung des E. Ebenso werden die EE. von Sn und Bi durch Zusatz von Sb erhöht.

Die folgende Tabelle enthält die EE. von zwei anderen Reihen:

Cu-Ni	Temperatur Grade	Sb-Ag	Temperatur Grade
0	1050	0	632
0,5	1045	5	613
20	1250	10	590
33,33	1310	25	560
50	1340	33,33	540
55,55	1370	50,00	495
66,66	1400	55	482
100	1450	60	492
		66,6	525
		75	583
		83,33	750
		90,9	885
		100	954

Die aus diesen Zahlen konstruierten Schmelzpunktskurven (vgl. Original) zeigen für die Cu-Ni-Legierungen das Bestehen einer Verbindung CuNi an. Die Sb-Ag-Legierungen scheinen zu der Reihe von Legierungen zu gehören, bei welchen die Metalle nebeneinander gelagert, aber nicht miteinander verbunden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 172—74. [20/7.*].) HESSE.

Organische Chemie.

H. P. Barendrecht, *Zur Alkoholhydratfrage.* Die bisherigen Verss., die Existenz von Alkoholhydraten in Alkoholwassergemischen nachzuweisen, haben noch keinen sicheren Beweis für oder gegen die Existenz der Hydrate gebracht. Um die Frage auf direkterem Wege zu lösen, untersuchte der Vf. die Krystallisationen, die sich aus Alkoholwassergemischen ausschieden. Aus den wasserreicheren Gemischen schelden sich beim Abkühlen nur die gewöhnlichen Blätter- und Federformen des Eises aus. Aus Lsgg., die etwa 55% A. enthielten, schieden sich regelmäßsige, große Sechsecke von milchweißer Farbe und mehr als 1 mm Durchmesser aus, die strahlig aufgebaut und doppelbrechend waren. Die Isolierung dieser Krystalle, welche allerdings nur unvollständig gelang, ergab, daß dieselben wahrscheinlich aus reinem Eis bestanden. Aus 50—75%igem A. wurden neben den gewöhnlichen Eiskrystallen große Würfel ausgeschieden, die skelettartig aufgebaut und optisch isotrop, also regulär waren. Eine Isolierung dieser Krystalle war wegen der Zähflüssigkeit der Mutterlauge unmöglich. Genau dieselben Krystalle wurden aber auch aus Gemischen von W. mit Propylalkohol, Isopropylalkohol, Allylalkohol und namentlich gut mit Aldehyd erhalten, und dies spricht dafür, daß sich in allen Fällen kein Hydrat, sondern nur eine reguläre, dimorphe Modifikation des Eises gebildet hat. Da sonach keine festen Alkoholhydrate existieren, so kann a fortiori geschlossen werden, daß solche auch nicht in Lsgg. vorhanden sind. (Z. Physik. Chem. **30**. 234—41. Amsterdam. Inaugural-Diss.) BODLÄNDER.

J. Bougault, *Einwirkung von Chlorschwefel auf Pentaerythrit.* Beim Erhitzen von 50 g fein gepulv. Pentaerythrits mit 250 g S_2Cl_2 entstehen nach der Gleichung:

$$C_5H_8(OH)_4 + 4S_2Cl_2 = 6S + 6HCl + C_5H_8(OH)_2Cl_2 + C_5H_8(SO_3)_2$$

zwei Verbb.: 1. *Der Dischwefligsäureester des Pentaerythrits*, $C_5H_8\equiv(SO_3)_2$, rhombische Blättchen (aus sd. A.), F. 153—154°, sublimiert ohne Zers., fast unl. in k. W., wl. in k. A. (0,5 : 100), leichter l. in Ä., Bzn., Chlf., verändert sich nicht beim Kochen

mit W., wird durch verd. HCl, HNO_3 u. H_2SO_4 zers. — 2. *Dichlorhydrat des Pentaerythrits*, $C_5H_8(OH)_2Cl_2$, klinorhombische Krystalle, a : b : c = 0,8210 : 1 : 0,6338, F. 65°, K. (Vakuum) 150—155°, ll. in A. und Ä., l. in W., wl. in Bzn. und Chlf., unl. in CS_2. Das Dichlorhydrin bildet sich nicht durch Zers. des zuerst gebildeten Esters der schwefligen S., sondern beide Prodd. entstehen gleichzeitig. Obige Gleichung ist daher richtig, da auch quantitative Bestimmungen der HCl und des in Freiheit gesetzten Schwefels mit obiger Gleichung stimmende Resultate ergaben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 187—89. [20/7.*] Lab. von JUNGFLEISCH.) HESSE.

Edv. Hjelt, *Weiteres über die Verseifung der alkylsubstituierten Malonsäureester* (vgl. **96**. I. 471). Erneute Bestimmungen haben für i-Butylmalonsäureester u. i-Propylmalonsäureester Werte ergeben, welche von den früher mitgeteilten abweichen. Die neuen Resultate finden sich in der folgenden Tabelle, in welcher die Zahlen die in den angeführten Zeiten umgesetzten Mengen der Ester in Prozenten bedeuten.

Temperatur 16°.

Zeit in Min.	Methylmalonsäureester, K. 194—196°		Isopropylmalonsäureester, Fraktion 211—214°		Isobutylmalonsäureester, Fraktion 226—229°		Phenylmalonsäureester		Allyläthylmalonsäureester, K. 233°		Allylpropylmalonsäureester Fraktion 240—241°	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
5	18,2	18,6	9,4	9,0	13,0	14,2	—	—	—	—	—	—
10	25,6	23,2	11,2	11,4	15,6	16,4	30,6	32,8	12,0	—	11,6	11,6
20	32,8	31,4	15,6	15,6	21,4	22,4	40,4	43,8	17,2	15,8	17,2	16,6
40	42,8	40,4	19,6	19,0	29,4	30,0	48,2	51,0	20,4	18,8	21,8	21,0
80	50,2	49,2	25,6	25,0	37,2	39,6	52,4	55,0	23,0	22,4	24,2	24,0
160	57,4	56,0	33,0	31,6	47,2	49,0	58,6	60,4	23,8	24,6	25,4	25,8
320	62,4	63,0	42,6	40,4	51,8	54,2	67,8	68,8	26,8	26,0	27,6	28,2

Ordnet man die Ester nach der Gröfse ihrer Reaktionskoeffizienten, so erhält man die folgende Reihe:

	Koeffizient (Mittelwert)		Koeffizient (Mittelwert)
Allylmalonsäureester . . .	0,165	Isobutylmalonsäureester . .	0,067
Malonsäureester	0,156	Isopropylmalonsäureester . .	0,041
Phenylmalonsäureester . . .	0,148	Allylpropylmalonsäureester .	0,041
Äthylmalonsäureester . . .	0,133	Allyläthylmalonsäureester . .	0,039
Propylmalonsäureester . . .	0,123	Allylisopropylmalonsäureester	0,038
Methylmalonsäureester . . .	0,106	Diallylmalonsäureester . . .	0,033
Benzylmalonsäureester . . .	0,093	Dimethylmalonsäureester . .	0,022

Die Geschwindigkeit der Verseifung ist jedenfalls nicht nur von der Stärke der betreffenden Säuren, sondern ganz besonders von sterischen Verhältnissen abhängig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1864—67. 27/7. [11/7.] Helsingfors. Univ.-Lab.) FROMM.

Edv. Hjelt, *Über zwei stereoisomere Methylcarbocaprolaktonsäuren* (vgl. **92**. I. 477). Sowohl die Para- als auch die Meso-allylmethylbernsteinsäure geben beim Kochen mit verd. H_2SO_4 identische Prodd., und zwar entstehen aus beiden *Paramethylcarbocaprolaktonsäure*, F. 140—141° und *Mesomethylcarbocaprolaktonsäure*, F.

60—68°. Bei der Einw. der H_2SO_4 werden demnach die Paraverb. u. die Mesoverb. der Bernsteinsäurereihe partiell ineinander umgelagert. (Ber. Dsch. chem. Ges. **29**. 1860—61. 27/7. [11/7.] Helsingfors Univ. Lab.) FROMM.

Edv. Hjelt, *Über die Verseifung einiger Ester dreibasischer Säuren.* Die Resultate der Verseifungsverss. an dreibasischen SS. finden sich in der folgenden Tabelle:

Temperatur 16°.

Zeit in Min.	Äthenyltricarbonsäureester (Fraktion 276—279°) I.	II.	Propenyltricarbonsäureester (Fraktion 269—271°) I.	II.	Äthyläthenyltricarbonsäureester (Fraktion 280—284°) I.	II.	Phenyläthenyltricarbonsäureester (F. 38°) I.	II.	Allylpropenyltricarbonsäureester (Fraktion 283—285°)
10	34,5	33,7	18,0	16,7	9,1	7,3	14,4	15,5	6,9
20	42,2	41,1	24,9	25,0	11,2	9,7	20,3	21,5	12,5
40	49,6	47,7	32,2	32,2	13,9	12,9	29,5	29,1	—
80	57,7	55,6	38,6	36,7	19,2	18,8	36,5	36,8	14,3
160	70,4	68,8	43,9	44,2	25,7	24,0	40,9	40,8	17,0
320	79,7	77,7	48,8	49,6	34,3	33,6	46,8	46,1	19,1
1500	—	—	—	—	48,3	46,4	—	—	30,8
4440	—	—	—	—	—	—	—	—	40,0
5820	—	—	—	—	—	—	—	—	44,5

Aus diesen Verss. geht hervor, dafs die Gruppierung $C.\underset{CO_2C_2H_5}{\overset{C}{C}}.C$ besonders ungünstig für die Verseifung ist. Aus den in der folgenden Tabelle zusammengefafsten Versuchen:

Temperatur 16°.

Zeit in Minuten	Citronensäureester		Akonitsäureester		Camphoronsäuretriäthylester	
10	61,9	64,3	34,8	34,5	9,3	9,4
20	67,5	68,7	39,1	38,7	9,9	10,1
40	71,2	71,6	43,7	45,5	10,7	11,0
80	73,6	73,4	49,7	49,6	12,6	13,4
160	76,2	75,9	56,1	56,3	14,9	15,9
320	79,5	79,7	64,1	64,5	20,3	21,0

ergiebt sich, dafs die Ester der Akonitsäure und namentlich der Citronensäure leicht verseift werden, während die Verseifung der Camphoronsäure sehr träge verläuft. Letzteren Umstand sieht Vf. als ein Argument für die Formel von BREDT u. gegen die Formel von TIEMANN an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1867—69. 27/7. [11/7.] Helsingfors. Univ.-Lab.) FROMM.

Edv. Hjelt, *Über die Geschwindigkeit der Laktonbildung bei einigen Säuren der Zuckergruppe.* Abgesehen von der etwas gröfseren Anfangsgeschwindigkeit bei der Laktonbildung der Mannons. sind die Unterschiede im zeitlichen Verlauf der Rk. gering bei Mannons., Glucons. und Glucoheptons. Glucons. und Arabons. zeigen wenig Neigung zur Laktonbildung. Bei der angewandten Temperatur (52°) laktonisiert sich die Schleims. wesentlich leichter als die Zuckers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1861—63. 27/7. [11/7.] Helsingfors Univ.-Lab.) FROMM.

Edv. Hjelt, *Über einige alkylsubstituierte Valerolaktone.* Durch Einw. von Alkylbromiden und Natriumäthylat auf Allylmalonsäureester stellt Vf. substituierte Ester dar und verseift solche zu den entsprechenden Säuren. So werden dargestellt *Allyläthylmalonsäure*, F. 107—108°, deren Ester bei 233° sd., *Propylallylmalonsäure*, F. 115°, Ester sd. bei 240—241°, *Isopropylallylmalonsäure*, F. 112,5°, Ester K. 232 bis 238°. Die neuen SS. verlieren beim Erhitzen CO_2 und gehen in einbasische SS. über; *Äthylallylessigsäure*, K. 208°, *Allylpropylessigsäure*, K. 221°, *Isopropylallylessigsäure*, K. 217°. Das elektr. Leitvermögen wurde gefunden für Propylallylmalons. = 0,93 und für die entsprechende Isopropylverb. = 1,46. Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 gehen die einbasischen, ungesättigten SS. in Laktone über: *Äthylvalerolakton*, K. 216°, *Propylvalerolakton*, K. 233°, *Isopropylvalerolakton*, K. 224°. Vf. bestimmt die Bildungsgeschwindigkeit der Laktone und findet die Reaktionskoeffizienten für γ-Oxyvaleriansäure = 0,0027, für Isopropyl-γ-oxyvaleriansäure = 0,0085, für die entsprechende Propylverb. = 0,01 und für die Äthylverb. = 0,0104. Demnach wirken die Alkyle auch in α-Stellung beschleunigend auf die Rk., alle untersuchten Alkyle haben etwa den gleichen Einfluſs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1855—59. 27/7. [11/7.] Helingfors Univ.-Lab.) FROMM.

Körner u. A. Menozzi, *Einwirkung von Dimethylamin auf die Diäthylester der Fumarsäure und Maleïnsäure.* Aus Fumarsäureester u. Dimethylamin entstehen bei 105—110° zwei Prodd. Unl. in Ä. ist *Tetramethylasparagin*, $\begin{matrix} COOH.CH_2.CH.N(CH_3)_2 \\ CO.N(CH_3)_2 \end{matrix}$, lange, weiſse Nadeln aus A., F. ca. 104°, welches beim Erwärmen mit Barytw. Dimethyl amin entwickelt unter Bildung von Dimethylasparagins. und von Fumars. L. in Ä. ist neben Fumarsäureester der Diäthylester der Dimethylaminbernsteins., welcher durch Schütteln mit der äquivalenten Barytmenge verseift wird zu *Dimethylasparaginsäure (Dimethylaminobernsteinsäure)*, F. 185°, monokline Krystalle (a : b : c = 1,2141 : 1 : 0,6340). — Mit Maleïnsäureester entstehen durchaus identische Prodd., nur verläuft die Rk. rascher. Dimethylaminbernsteinsäureester aus Maleïnsäureester wird durch Kochen mit H_2SO_4 in Fumarsäureester verwandelt. (Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5.] **5**. I. 456—59.) FROMM.

B. Mervyn C. Marshall, *Die Drehung der Asparaginsäure.* LANDOLT (1880) und BECKER (1881) geben an, daſs die aus gewöhnlichem Asparagin dargestellte Asparaginsäure in wss. Lsg. links drehe, während PIUTTI (1886) Rechtsdrehung angiebt. Der Vf. bestätigt die Angabe von PIUTTI. $[\alpha]_D$ der Asparaginsäure von verschiedenen Herstellungsarten variierte in wss. Lsg. von +4,74 bis +6,08°. Die Löslichkeit beträgt bei 17° 1 Teil in 236 Tln. W. In saurer Lsg. dreht Asparagins. stärker rechts, in ammoniakal. Lsg. zeigt die S. Linksdrehung. (J. Chem. Soc. London **69**. 1022—24. Juli. London. Royal College of Science.) BODLÄNDER.

Walther Löb, *Elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in salzsaurer Flüssigkeit.* Reduziert man Nitrobenzol in Ggw. von HCl, so erhält man als Endprod. ein Gemisch von *o*- und *p-Chloranilin*, wobei sich wahrscheinlich intermediär *Phenylchloramin* C_6H_5NHCl bildet. Die Ausbeute hängt wesentlich von den Versuchsbedingungen ab. 30 g $C_6H_5NO_2$ werden mit 150 ccm rauch. HCl tüchtig durchgeschüttelt und in einen Thoncylinder gebracht, in dem ein kleiner Platincylinder (10 cm hoch, 3 cm Durchmesser) bis auf den Boden taucht. Der Thoncylinder wird in ein weiteres Becherglas gesetzt, welches verd. H_2SO_4 (1 : 10) und ein Platinblech als Anode enthält. Letzteres wird 0,5 cm vom Thoncylinder entfernt angebracht. Der Platincylinder wird mit dem negativen, das Platinblech mit dem positiven Pol einer Stromquelle verbunden und bei Zimmertemperatur mit 0,6 bis 1 Ampère (Stromdichte an der Kathode 120—150 Amp. pro Quadratmeter) bei 5—5,5 Volt Elektroden-

spannung 36 Stunden elektrolysiert. Die grüne Fl. ($C_6H_5NO_2$ ist gänzlich schwunden) wird mit W. verd., filtriert und eingedampft; nach dem Erkalten sch sich Krystalle von salzs. Phenylchloramin (?) aus, welche mit NaOH einen w Nd. geben, der rasch in ein violettes Öl übergeht. Dasselbe wird durch W dampfdestillation farblos und besteht aus o- und p-Chloranilin. Beide Isomere t man durch Digerieren ihrer Acetylderivate mit w. Bzl., worin die p-Verb. wl. reinen Acetylverbb. werden dann mit rauch. HCl bei 180° (Rohr) zerlegt. Die Phenylchloramin konnte nicht isoliert werden.

Beide Chloraniline lassen sich auch ohne primäre Stromquelle nach dem fr (S. 77) beschriebenen Verf. darst. Der das $C_6H_5NO_2$ und die HCl, sowie ein S Retortenkohle enthaltende Thoncylinder steht in einem Gefäfs, welches 10% FeSO$_4$-Lsg. und etwas H_2SO_4 enthält. In dieser Lsg. steht ein amalgamierter Z cylinder, von dem ein Cu-Draht in ein mit Hg gefülltes Loch in dem oberen E der Kohle führt. 30 g $C_6H_5NO_2$ werden in 62 Stunden umgewandelt (bei An dung eines porösen Kohlecylinders und verd. $1^1/_2$%-ig. H_2SO_4 an Stelle der Fe Lsg. viel schneller). Bei Elektrolyse von 10 g $C_6H_5NO_2$, 100 ccm A. u. 30 ccm entsteht hauptsächlich salzs. Benzidin neben Azobenzol und Chloranilin. Anilin rauch. HCl geben elektrolysiert eine leicht zers. Base. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1894—99. 27/7. [11/7.] Aachen, elektrochem. Inst. d. techn. Hochsch.) v. Son

C. Graebe u. **F. Ullmann**, *Über Bildung von Biphenylenoxyd aus Phenylä* Die Diazoverb. des o-Aminophenyläthers wird durch sd. W. nur langsam ze Läfst man aber deren Lsg. in heifse, 50%ige H_2SO_4 tropfen, so erhält man Bip oxyd nach der Gleichung:

$$C_6H_5.O.C_6H_4N_2Cl = \overset{\displaystyle O}{\overbrace{C_6H_4 . C_6H_4}} + N_2 + HCl.$$

Destilliert man Phenyläther durch eine schwach rotglühende Röhre, so ents Bzl., Phenol und Biphenylenoxyd entsprechend der Gleichung:

$$2C_6H_5.O.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>O + C_6H_5OH + C_6H_6.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1876—77. 27/7. [11/7.].) Fromm

F. Ullmann, *Über o-Halogennitrobenzole und o-Aminophenyläther.* o-Nitro benzol erhält Vf. aus o-Nitroanilin nach der Methode von Gattermann, w dahin modifiziert wird, dafs statt der umständlich herzustellenden Kupferpaste di Handel vorkommende Kupferbronze (Naturkupfer C) verwendet wird. Bei d Methode entsteht o-Nitrochlorbenzol, F. 32°, K_{728}. 241,5°, in einer Ausbeute von der theoretischen Menge. — Aus diazotiertem Nitroanilin und Kupferbromür analog *o-Nitrobrombenzol*, F. 41,5°, K_{784}. 260°, und aus der Diazoverb. und einer warmen Jodkaliumlsg. *o-Nitrojodbenzol*, F. 49,5°, K_{729}. 288—289°, dargestellt. — Lsg. von 2 g Kalium und 10 g o-Nitrobrombenzol in 20 g Phenol liefert nach stündigem Sd. *o-Nitrophenyläther*, K_{60}. 235°, welcher, in alkoh. Lsg. mit Zinnsalz konz. HCl gekocht, in *o-Aminophenyläther*, K_{728}. 307—308°, F. 42,5—43°, d Chlorhydrat bei 151,5° schm., übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1878—81. [11/7.] Genf. Univ.-Lab.) Fromm

Edgar Wedekind, *Synthese des Diphenyltetrazols.* Das Tetrazol zeigt Ta merieerscheinungen; demgemäfs sollten bei passend substituierten Tetrazolen Isome auftreten. Vf. will diese Isomerien aufsuchen und geht dabei vom Diphenylte aus. Aus KOH, Benzaldehydphenylhydrazon und diazotiertem p-Anisidin ent

p-Methoxyformazylbenzol, $C_6H_5 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N.NH.C_6H_5}{N:N.C_6H_5OCH_3}$, F. 154°, welches durch Amylnitrit u. alkoh. HCl in p-Monomethoxytriphenyltetrazoliumchlorid, $C_6H_5.C < \genfrac{}{}{0pt}{}{N.N.C_6H_5}{N:\dot{N} < \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5OCH_3}{Cl}}$, übergeführt wird. Das dieser Verb. entsprechende Jodid schm. bei 135—140°. Wird das eben erwähnte Chlorid mit rauchender HCl auf 150—160° erhitzt, so wird die Methylgruppe abgespalten, und es entsteht *p-Monoxytriphenyltetrazoliumchlorid*, $C_6H_5.C < \genfrac{}{}{0pt}{}{N.N.C_6H_5}{N:\dot{N}.C_6H_5OH}$ (Cl), Nadeln aus W., F. 243—244°, dessen Nitroderivat bei 110 bis 112° schm. Dieses Phenol zeigt in seiner physiolog. Wirkung Ähnlichkeit mit der Giftwirkung der Phenole. Zur Oxydation wird das Chlorid in das Hydrat übergeführt und in HNO_3-Lsg. mit Permanganat behandelt. So erhält man *Diphenyltetrazol*, $C_6H_5C < \genfrac{}{}{0pt}{}{N.N.C_6H_5}{N:\dot{N}}$, F. 106—107°. Durch Schwefelammonium wird p-Monoxytriphenyltetrazoliumchlorid zu *p-Monoxyformazylbenzol*, F. 153—155° nach vorausgegangenem Sintern, reduziert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1846—55. 27/6. [9/7.] Riga. Polytechn.-chem. Lab.) FROMM.

Thomas Stewart Patterson, *Jodoso- und Jodoxybenzaldehyde.* Während es leichter ist, o-Jodbenzoës., o-Nitrojodbenzol, o-Jodbenzolsulfons. in die Jodosoverbb. überzuführen, als die entsprechenden m- und p-Verbb., geben p- und m-Jodbenzaldehyd leichter die Jodosoverbb., als o-Jodbenzaldehyd. *m-Jodbenzaldehyd*, $C_6H_4J.CHO$, wurde aus m-Nitrobenzaldehyd durch Reduktion mit Zinnchlorür, Diazotierung des Prod. und Erhitzung mit Jodkalium dargestellt; kurze Prismen, F. 57°. Durch Behandlung mit Chlor in Chlf.-Lsg. entsteht das Dichlorid $C_6H_4J.CHO.Cl_2$. Dasselbe giebt bei Behandlung mit Natronlauge nur m-Jodbenzaldehyd u. m-Jodbenzoës. Mit Natriumcarbonatlsg. geht der m-Jodbenzaldehyd in den amorphen *m-Jodosobenzaldehyd*, $C_6H_4(JO).CHO$, über, welcher sich bei 190° zers. und aus Jodkaliumlsg. Jod ausscheidet, wobei er in m-Jodbenzaldehyd zurückverwandelt wird. Durch Be-Behandlung mit Eg. geht der Jodosoaldehyd in *m-Jodosobenzaldehydacetat*, $C_6H_4J.(OCH_3CO)_2.CHO$, über; farblose Prismen, F. etwa 157°, welches Jod aus Jodkalium ausscheidet. Kocht man den m-Jodosobenzaldehyd mit W., so entsteht neben m-Jodbenzaldehyd *m-Jodoxybenzaldehyd*, welcher weiße Krystalle bildet u. aus saurer Lsg. von Jodkalium 4 Atome Jod abscheidet:

$$2C_6H_4(JO)CHO = C_6H_4(JO_2).CHO + C_6H_4J.CHO.$$

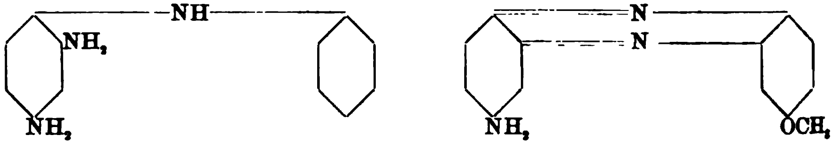
Analog der m-Verb. wurde *p-Jodbenzaldehyd*, F. 77—78°, dargestellt, welcher in ein Dichlorid u. in *p-Jodosobenzaldehyd* u. in *p-Jodoxybenzaldehyd* übergeführt wurde. *o-Jodbenzaldehyd* hat F. 36° und giebt ein Dichlorid, aus welchem durch Behandlung mit Natriumcarbonatlsg. nur eine sehr kleine Menge eines Körpers gewonnen wird, der wahrscheinlich o-Jodosobenzaldehyd ist. Neben diesem entsteht *o-Jodosobenzoësäure*, F. 155°. — Es wurden von den drei Jodbenzaldehyden die Oxime u. Phenylhydrazone dargestellt. Die Oxime der o-, m- und p-Verb. haben F. 107—108°, 62 bis 63° und 111°, die Phenylhydrazone haben F. 79°, 155° und 121°. m-Jodbenzaldoxim geht bei Behandlung mit Chlor in Chloroformlsg. in die Verb. $C_6H_4(JCl_2).CH:NOH$ über, welche aus Chlf. als gelber Nd. ausfällt. Die beiden anderen Oxime geben bei gleicher Behandlung keine Ndd. (J. Chem. Soc. London **69**. 1002—9. Juli. Heidelberg. Lab. von VICTOR MEYER.) BODLÄNDER.

Otto Fischer, *Bemerkungen zu der Abhandlung: „Die Konstitution der Safranine“ von R. Nietzki.* Vf. hält gegenüber R. NIETZKI (vgl. S. 170) an der p-Chinon-

form der Safranine fest, u. zwar aus folgenden Gründen: 1. Wegen ihrer Entstehung aus den Indaminen. — 2. Wegen ihrer leichten Überführbarkeit in Anilide etc. — 3. Weil Aposafranon kein Hydroxyl, — 4. weil Safranol nur ein Hydroxyl enthalten. — 5. Weil Aposafranon eine schwache Base ist. — 6. Weil sich in den Aposafraninsalzen keine freie Amidogruppe nachweisen läfst, und — 7. weil eine Anhydrisierung in m-Stellung zwischen Ammoniumhydroxyd und Amidogruppe unwahrscheinlich ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1870—73. 27/7. [11/7.].) FROMM.

Otto Fischer, *Über Phenazinbildungen.* O. FISCHER und HEILER haben durch Erhitzen von o-Amidodiphenylamin mit Bleioxyd (vgl. **93**. I. 605) Phenazin erhalten. Diese Synthese wird neuerdings zur Synthese substituierter Phenazine benutzt. — Durch Reduktion von o-Nitrophenyltoluidin mit Schwefelammon bei 120° entsteht *o-Amidophenyltolylamin*, F. 76—77°, welches bei der Dest. über glühendes Bleioxyd Toluphenazin liefert. — Aus Diamidodiphenylamin (I.) entsteht bei analoger Behandlung Amidophenazin, F. 274°, eine Synthese, welche den von NIETZKI (**96**. I. 159) aufgestellten Regeln widerspricht. — Aus 1 Mol. Bromdinitrobenzol und 2 Mol. p-Anisidin entsteht bei zweistündigem Kochen in alkoh. Lsg. *Dinitro-p-methoxydiphenylamin*, F. 141°, welches durch Zinn u. HCl zu *2.4-Diamido-p-methoxydiphenylamin*, F. 118—120°, reduziert wird. Durch Dest. dieser Diamidoverb. mit Bleioxyd erhält man *symmetrisches Amidomethoxyphenazin* (II.), rötlichgelbe Nadeln aus sd. W. oder verd. A., F. 216—217°.

I. II.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1873—76. 27/7. [11/7.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Icilio Guareschi, *Einige Beobachtungen über Diphenylharnstoff und Ditolylharnstoffe.* Die von CAZENEUVE und MOREAU (vgl. S. 170) beschriebenen Verbb. sind zum Teil schon früher beschrieben worden, zum Teil sind die Angaben jener Autoren darüber nicht richtig. Dies gilt besonders vom Diphenylharnstoff, ferner von den Di-o- und p-Tolylharnstoffen. (Annali Chim. Farm. **24**. 293—296. Juli. [28/5.] Turin. Univ.-Lab. f. pharm. und toxikol. Chem.) FROMM.

Fr. Wischo, *Beiträge zum Studium des Melilotols.* PHIPSON hat durch Dest. von getrocknetem, blühendem Melilotus und Ausschütteln des Destillates mit Ä. ein öliges Produkt von melilotartigem Geruch bekommen, welches er Melilotol nannte. Dieser Körper ist jedoch nicht einheitlicher Natur, sondern ein Gemenge. Er enthält neben wenig Melilotaldehyd die Melilots., $C_6H_4(OH)^1(CH_2.CH_2.COOH)^2$, und deren Anhydrid, welches cumarinartig riecht, u. Cumarin. (Pharm. Post **29**. 309—10. 19/7.) v. SODEN.

W. A. Tilden, *Die Einwirkung von Brom auf Pinen mit Rücksicht auf die Frage nach dessen Konstitution.* Der Vf. hat (**89**. I. 73) gefunden, dafs Pinen vier Atome Brom addiert, u. diese Angabe ist von STSCHUKAREFF (**93**. I. 533) bestätigt worden, während nach WALLACH nur zwei Atome Brom aufgenommen werden. Der Vf. hat seine Verss. unter sorgfältiger Bestimmung des in Bromwasserstoff verwandelten Broms wiederholt und gefunden, dafs beim Eingiefsen einer Lsg. von Pinen in Tetrachlorkohlenstoff in eine Lsg. von überschüssigem Brom in Tetrachlorkohlenstoff 3,4—3,75 Atome Brom von einem Mol. Pinen aufgenommen werden. 3,6 Atome werden sehr schnell aufgenommen, dann verläuft die Aufnahme des Broms weit lang-

samer. Die Addition erfolgt aber ebenso schnell, wie die von vier Atomen Brom durch Limonen. Der Umstand, dafs das Pinen in einen Überschufs von Brom gebracht wurde, unterscheidet die Versuchsanordnung des Vfs. von der umgekehrten, welche WALLACH gewählt hat. Das im letzteren Falle einmal gebildete Dibromid ist eine gesättigte Verb. und nimmt kein Brom mehr auf. Die Formel des Pinens ist wahrscheinlich $\begin{array}{c} CH_2.C.CH.CH_3 \\ C_3H_7.CH\,.\,C.CH_2 \end{array}$. Bei der Aufnahme von 2 Atomen Brom entsteht WALLACH's Dibromid, $\begin{array}{c} CH_2.CBr.CH.CH_3 \\ C_3H_7.CH\,.CBr.CH_2 \end{array}$. Bei Addition von 4 Atomen Brom entsteht das unbeständige Tetrabromid, $\begin{array}{c} CH_2.CBr_2.CH.CH_3 \\ C_3H_7.CH.CBr_2.CH_2 \end{array}$. WALLACH hat nur 7% der theoretischen Ausbeute an reinem Dibromid erhalten; dieses giebt beim Erhitzen mit Anilin nur $^1/_{10}$ seines Gewichtes an Cymol. Das Rohprodukt bei WALLACH's Versuch liefert aber 30% und mehr an Cymol, so dafs dieses nicht aus dem Dibromid entstanden sein kann. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dafs zunächst und hauptsächlich auch bei Anwendung von zwei Atomen Brom das Tetrabromid entsteht, während fast die Hälfte des KW-stoffs unverändert bleibt. Das Tetrabromid verliert zwei Atome Brom und geht in ein Zwischenprod. über, wobei das abgespaltene Brom einen Teil des unveränderten Pinens in WALLACH's Dibromid verwandelt. Aus dem Zwischenprod. entsteht unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwassserstoff das Cymol. (J. Chem. Soc. London **69**. 1009—14. Juli. London.) BODL.

J. Bredt, *Untersuchungen über die Konstitution des Camphers u. seiner Derivate. III. Abhandlung: Die Camphoronsäure.* Die Feststellung der Konstitution dieser S. ist von Bedeutung für die Ermittelung der Konstitution des Camphers, der Camphers. etc. Einleitend bespricht Vf. in eingehender Weise die Ansichten, welche über die Konstitution der Camphorons. geäufsert sind. Man kann zwei Richtungen unterscheiden: eine betrachtet die Camphorons. als zweibasisch, die andere als dreibasisch. Sehr wichtig waren die vom Vf. gewonnenen Resultate bei der trockenen Destillation der Camphorons. (vergl. Ber. **18**. 2990 u. A. HELLE, Inaug.-Dissertation. Bonn 1893). Es wurde nachgewiesen, dafs die Camphorons. sich nach der Gleichung:

$$2\left[\begin{array}{c} (CH_3)_2.C.CO_2H \\ | \\ CH_3.C.CO_2H \\ | \\ CH_2CO_2H \end{array}\right] = \begin{array}{c} (CH_3)_2C.CO— \\ | \\ CH_3.CH—CO \end{array}\!\!>O + 2[(CH_3)_2.CHCO_2H] + H_2O + CO_2 + C$$

in Trimethylbernsteinsäureanhydrid (erhalten: 70% der Theorie), Isobutters. (erhalten: 50% der Theorie) und CO_2 (erhalten: annähernd die theoretische Menge) spaltet. Aufserdem entstehen geringe Mengen eines phoronartig riechenden Prod. — Durch die folgende Unters. wird bewiesen, dafs 1. die Camphorons. eine dreibasische S. ist, u. dafs sie 2. den Rest der Trimethylbernsteins. u. damit den der Isobutters. enthält.

I. Darst. der Camphorons. Vf. beschreibt seine Methode, wie durch Oxydation von Campher mit HNO_3 die Camphorons. neben Camphers. gewonnen wird. Die Camphorons. wird mittels des sauren Ba-Salzes isoliert, aus diesem durch HNO_3, D. 1,4, in Freiheit gesetzt, das unl. Bariumnitrat abgesaugt und aus der Lsg. die auskrystallisierende Champhorons. rein erhalten. Die in den Laugen verbleibende S. wird mittels Umwandlung in das Ba-Salz gewonnen.

II. Eigenschaften der Camphorons. a. *Schmelzpunktbestimmungen.* Der F. der S. ist von den verschiedenen Forschern sehr verschieden angegeben, je nach Art des Erhitzens erhält man verschiedene Resultate. Bei langsamer Steigerung der Temperatur schmilzt die S. bei 139° (vgl. Anhydrocamphorons., welche denselben F.

hat). — b. *Basizität der Camphoronsäure.* Vf. beweist, daſs durch Titration die Basizität der Camphorons. genau bestimmt werden kann, wenn in alkoh. Lsg. operiert wird. Die entgegengesetzten Angaben anderer Forscher, daſs die Camphorons. nicht dreibasisch sei, sind also unrichtig. In wss. Lsg. spielt die Temperatur eine groſse Rolle. Während bei —2° 100°/$_0$ der theoretischen Menge Alkali verbraucht werden, werden bei 100° nur 70,2°/$_0$ neutralisiert. Dieser Vorgang tritt auch bei anderen SS., z. B. Camphers., Tricarballyls. und Trimethylbernsteins., auf. — c. *Wärmewert der Camphoronsäure* wurde von STOHMANN bestimmt, Der gefundene Wert, 987,1 Cal., steht mit dem für eine Trimethyltricarballyls. berechneten (986,1 Cal.) in Übereinstimmung.

III. Derivate u. Zersetzungsprodd. der Camphorons. (Zusammen mit **E. Arntz** u. **A. Helle** bearbeitet.) Nach der vom Vf. angenommenen Formel (vgl. oben) der Camphorons. müssen drei Anhydrocamphoronss., drei diesen Halbanhydriden entsprechende Ganzanhydride, drei Anhydrochloride und -monoalkylester etc. existieren. — A. *Anhydrocamphoronsäure,* mittels Acetylchlorid erhalten, rhombisch-phenoïdisch-hemiëdrische Krystalle, a : b : c = 0,968 87 : 1 : 0,808 66 (genaue Beschreibung vgl. Original), F. 139°. — B. *Anhydrocamphoronsäuremonochloride.* Bei Einw. von PCl_5 auf vorstehende S. entsteht ein Gemisch von zwei isomeren Chloriden, K. 159—160°: *α-Anhydrocamphoronsäurechlorid,* F. 131—132°, geht bei der Destillation, K_{12}. 164—165°, über in *β-Anhydrocamphoronsäurechlorid,* rhombische Krystalle, a : b : c = 0,3839 : 1 : 0,2801 (vgl. weiteres im Original), F. 38—39°, K_{10}. 151°, über. — C. *Ester der Camphoronsäure* (vergl. BREDT, **85**. 100; A. HESS, **95**. II. 1159; BREDT, **96**. I. 494). Die Ausbeute an neutralem Ester hängt von der Menge des angewandten A. ab. — a. Methylester. *α. Darstellung mittels Methylalkohol und HCl:* Aus 112 g camphoronsaurem Ba, welches in Methylalkohol suspendiert war, wurden 14 g *Camphoronsäuretrimethylester,* K_{12}. 155°, in der Hauptmenge *Camphoronsäuredimethylester,* dicker Sirup (vergl. unten), erhalten. Der Dimethylester spaltet bei der Destillation A. ab, und es bilden sich *α-Anhydrocamphoronsäuremonomethylester,* rhombische Krystalle, F. 138°, K_{12}. 166—167°, wl. in Ä., und *β-Anhydrocamphoronsäuremonomethylester,* rhombische Krystalle (vgl. Original), F. ca. 45° (aus Methylalkohol), K_{10}. 156°. — *Camphoronsäuremonomethylester,* aus β-Anhydrocamphoronsäuremonomethylester beim Stehen, Nadeln, F. 125—126°, wurde nicht aus der isomeren α-Verb. gewonnen. — *β. Einwirkung von Methylalkohol auf die Chloride der Anhydrocamphoronsäure.* Bei der Einw. auf das α-Chlorid entsteht kein Monomethylester der Anhydrocamphorons., sondern nach der Gleichung:

$$C_6H_{11}\left\langle\begin{matrix} COCl \\ CO \\ CO \end{matrix}\right.\!\!>O + 2CH_3OH = C_6H_{11}\left\langle\begin{matrix} COOCH_3 \\ COOCH_3 \\ COOH \end{matrix}\right. + HCl$$

der Dimethylester, welcher bei der Destillation in ein Gemenge der beiden Anhydrocamphoronsäuremonomethylester, F. 45 und 138° (vgl. oben) übergeht. — Bei Zusatz von Methylalkohol zu dem in Ä. gelösten β-Chlorid wird β-Anhydrocamphoronsäuremethylester, F. 45°, erhalten. — b. Äthylester. *Camphoronsäuretriäthylester,* K_{12}. 172°, K. 301—302°. — *Camphoronsäurediäthylester* (vgl. KISSLING, Inaug.-Dissert. Würzburg 1878). — *Anhydrocamphoronsäuremonoäthylester,* aus dem nachstehenden Ester mittels Acetylchlorid gewonnen, K_{11}. 166—167°, existiert nach den Angaben von HJELT und HESS in zwei Modifikationen. — *Camphoronsäuremonoäthylester,* monosymmetrische Krystalle, a : b : c = 1,7838 : 1 : 1,0180, F. 128—129°, ll. in A. — D. *Zersetzung der Camphoronsäure bei höherer Temperatur.* Vf. beschreibt eingehender die Methode zur Zerlegung der Camphoronsäure, welche in der oben angegebenen Weise erfolgt. — E. *Vergleich der synthetischen Trimethylbernsteinsäure mit der aus Camphoronsäure gewonnenen.* Trimethylbernsteins. wurde nach dem Verf. von BISCHOFF

(91. I. 962), welches etwas vereinfacht wurde, dargestellt. Trennung von der gleichzeitig entstehenden Dimethylglutars. erfolgte durch Ca-Salz oder durch Destillation der Trimethylbernsteins. mit Wasserdampf (vgl. KÖNIGS, **93.** II. 967; AUWERS, **96.** I. 20). Ein Vergleich dieser S., welche in rhombischen Krystallen, a : b : c = 0,8297 : 1 : 0,6585, erhalten wurde, mit der aus Camphorons. gewonnenen ergab die völlige Identität beider SS. Die Ermittelung des F., der von verschiedenen Forschern sehr verschieden angegeben wird, zeigt ähnliche Erscheinungen, wie sie bei der Camphoronsäure selbst gefunden wurden. — Der Aufbau der Camphorons. aus der Bromtrimethylbernsteins. bot noch gröfsere Schwierigkeiten, wie sie früher (1885) die Darst. der Trimethylbernsteins. ergeben hatte.

IV. Schlufsbetrachtungen über die Konstitution der Camphorons. u. ihre Bildungsweise aus dem Campher. Den vom Vf. aufgestellten Konstitutionsformeln für Campher, Camphers., Camphorons. etc. (vergl. **94.** I. 324) hat WAGNER andere Formeln gegenübergestellt. Die Formel für Campher von WAGNER unterscheidet sich von der des Vf.'s dadurch, dafs im Hexamethylenring die Methylgruppe u. eine Bindung des in Mesostellung (— die Bezeichnung *Mesoverbindung* schlägt Vf. für solche Körper, in welchen zwei Glieder eines Ringes durch ein Brückenkohlenstoffatom verbunden sind, vor —) befindlichen C-Atoms aus der p- in die m-Stellung verschoben sind. Gegen diese Formel spricht, dafs die Bildung von Cymol u. Carvakrol sich weniger einfach erklären lassen, dafs ferner die Camphers. nach WAGNER eine Tetramethylencarbons. ist, was nach den thermochem. Unterss. von STOHMANN und KLEBER (**92.** II. 29) nicht der Fall ist. Nach der WAGNER'schen Formel für Camphers. müfsten zwei Br-Atome eingeführt werden können, was nicht gelungen ist. — Gegen die von TIEMANN (**95.** II. 1170) aufgestellten Formeln für Campher und Camphers. liefsen sich ähnliche Einwände erheben. Vf. wendet sich besonders gegen die TIEMANN'sche Auffassung der Camphorons. (vgl. Original), welche nur eine Konsequenz der unrichtigen Campherformel, nicht aber die Frucht eingehenden Studiums dieser S. selbst sei. (LIEBIG's Ann. **292.** 55—132. 30/7. [2/6.] Bonn. Universitäts-Laboratorium.) HESSE.

Ch. Gassmann, *Die Konstitution der Alkaloide der Coca und Belladonna.* Vf. giebt ein ausführliches Referat der über diese Themata bekannt gewordenen Arbeiten anderer Autoren. Neue Verss. enthält die vorliegende Arbeit nicht. (Mon. scient. [4.] **10.** II. 577—98. Mülhausen. August.) FROMM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Bonome und **G. Viola**, *Über die Produktion der Streptococcusantitoxine mittels Elektrizität.* Die hochgespannten elektrischen Wechselströme besitzen die Fähigkeit, die virulentesten Kulturen des Streptococc. pyogenes unschädlich zu machen, ohne die chem. Rk. der Kulturen oder die Form der Parasiten zu verändern. Diese Wirkung tritt auch dann ein, wenn die Ströme nur kurze Zeit die Kulturflüssigkeit durchdringen; sie erstreckt sich fast ausschliefslich auf den flüssigen Teil der Kulturen, d. h. auf die gelösten Toxine, weniger auf den Streptococcus selbst. Letzterer, auf frischen Nährboden übergeimpft, entwickelt sich nämlich gleich schnell, wie früher, und behält seine Pathogenität bei. Der Streptococcus kann in den elektrischen Kulturen etwa zwei Wochen lang lebend erhalten werden. Die Toxine verwandeln sich unter dem Einflufs der hochgespannten Weckselströme in Antitoxine, die sich analog den Antitoxinen des Blutserums immunisierter Tiere verhalten. Diese mittels Elektrizität gewonnenen Antitoxine neutralisieren in vitro Dosen von Streptococcustoxinen, die für Kaninchen die 10fach tödliche Dose vorstellen. Dagegen sind die auf demselben Wege aus frischen Kulturen erhaltenen Antitoxine schwach, weil sie eine geringe Menge von in Antitoxin umzuwandelndes Toxin einschliefsen.

Die durch Elektrizität dargest. Antitoxine, die sich wie wahre u. eigentliche Vaccine verhalten, kann man ähnlich den Vaccinen, welche man durch Erh. von Streptokokkenkulturen auf 55—60° C. nach dem Vf. von MIRONOFF gewinnt, für den Kaninchenorganismus nicht für ganz unschädlich erachten, denn sie rufen bei diesen Tieren progressiven Marasmus hervor und haben zu Beginn eine temperaturerhöhende Wirkung. Vff. glauben, dafs die Wirkung dieser Antitoxine darauf beruhe, dafs im Kaninchenorganismus durch sie die Bildung von Substanzen angeregt werde, die den Streptococcus zu vernichten im Stande sind; in vitro kommt diese Wirkung in der Degeneration der Streptokokken zum Ausdruck. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **19.** [Abtlg. I.] 849—57. Padua.) PROSKAUER.

C. Reyes, *Über die Lebensfähigkeit des Diphtheriebacillus aufserhalb des Organismus und seine mögliche Verbreitung durch die Luft.* Vf. prüfte das Verhalten der Diphteriebacillen gegen äufsere Einflüsse. Beim raschen Trocknen über konz. Schwefels. gingen sie in wenigen Stunden (spätestens in 48 Stdn.) zu Grunde. Beim langsamen Austrocknen unter Luftzufuhr blieben sie längere Zeit am Leben, und zwar auf Leinwand, Seide und Papier mehrere Tage, in Sand 2 Wochen und in Schlamm bis zu 100 Tagen. In feuchten Medien, vor dem Eintrocknen geschützt, blieben die Bacillen fast die doppelte Zeit lebensfähig. Gleichzeitige Einw. des Lichtes beschleunigte das Absterben, während Temperaturschwankungen innerhalb der gewöhnlichen Grenzen keinen Einflufs ausübten. Vor der völligen Abtötung nahm die Virulenz der Diphteriebacillen ab. Auf Grund seiner Untersuchungsergebnisse weist Vf. besonders auf die Gefahr der Diphtherieübertragung durch den Staub hin. (Ann. d'igiene sperim. **5.** N. S. 501; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **19.** [Abtlg. I.] 886—87.) PROSKAUER.

Fraser, *Immunisierung gegen Schlangengift und die Behandlung des Schlangenbisses mittels Gegengift.* Vf. hatte Kaninchen so hoch gegen Cobragift immunisiert, dafs die Tiere die 50fach tödliche Dosis vertrugen. Jetzt steht ihm das Serum eines Pferdes zur Verfügung, das bereits die ca. 20fach tödliche Dosis erhalten hat. Dieses Serum erwies sich für Heilzwecke geeignet. Seine Versuche bringen den Vf. zu der Ansicht, dafs es sich um einen chem. Einflufs des Gegengiftes auf das Cobragift handele und nicht um eine physiologische Wirkung des ersteren auf die Körperzellen der Versuchstiere, wie französische Forscher annehmen. Cobragift, einer Katze in den Magen gebracht, rief keine Vergiftungserscheinungen hervor, wohl aber erlangte diese einen gewissen Grad von Giftfestigkeit, denn sie vertrug bei subkutaner Injektion nachher die $1^1/_2$ fach tödliche Dosis. Vf. stellt sich den Vorgang so vor, dafs das Gift vom Magen aus nicht resorbiert wird, wohl aber Substanzen, die im Gifte enthalten sind und antitoxisch wirken. Diese Wirkung des Schlangengiftes vom Magen aus scheint schon den wilden Völkern bekannt zu sein, denn die Eingeborenen in Südafrika nehmen das Gift und die zerquetschten Giftdrüsen der Schlangen ein, um gegen Schlangengift gefeit zu sein. Auf ähnliche Ursachen ist vielleicht die Immunität der Schlangen gegen ihr eigenes Gift zurückzuführen. Das Blut einer sehr giftigen Ophiophagus elaps wurde vom Vf. auf seine Wirksamkeit gegenüber Cobragift geprüft und erwies sich sowohl zur Immunisierung gegen dieses, als auch zur Heilung geeignet. Ebenso schützte das Blutserum einer Pseudechisart ein Kaninchen in der Dosis von 0,5 ccm gegen die etwas mehr als einfach tödliche Dosis des Giftes derselben Schlange. (Brit. med. J. 1896. 18/4.; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **19.** [Abtlg. I.] 908—9.) PROSKAUER.

J. W. W. Stephens und **R. F. Wood Smith**, *Vibrio tonsillaris (Klein), Beschreibung eines aus der Mundhöhle isolierten Vibrios.* Dieser Vibrio wurde zuerst von KLEIN aus dem Rachensekrete eines auf Diphtherie deutenden Falles isoliert. Kurz darauf fanden ihn Vff. in Fällen echter Diphtherie. Der Vibrio verflüssigt

Gelatine nicht, bringt Milch nicht zur Gerinnung, giebt in Peptonlsgg. keine Nitrosoindolrk. u. unterscheidet sich ferner auch auf Nährböden, namentlich in seinen Gelatinekolonien, von den bereits bekannten pathogenen Vibrionen. Meerschweinchen gegenüber erwies er sich weder subkutan, noch intraperitoneal als virulent. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **19.** [Abtlg. I.] 929—32. London.) PROSKAUER.

H. Kossel, *Zur Kenntnis des Diphtheriegiftes.* Über den Vorgang der Giftbildung durch die Diphtheriebacillen sind die Ansichten geteilt. ROUX und YERSIN waren geneigt, die giftigen Substanzen wegen verschiedener Eigenschaften zu den enzymartigen Körpern zu rechnen und sie nach Analogie anderer Enzyme als Sekretionsprodd. der Bakterienzelle anzusehen. Von GAMALEIA wurde dagegen geltend gemacht, dafs der Übergang der Gifte in die Bouillon durch Auslaugung der gifthaltigen Bakterienkörper zu Stande kommt. Als Beweis für die letztere Ansicht wurde vor allen Dingen der Umstand angeführt, dafs trotz reichlicher Vermehrung der Bakterien in den ersten Tagen des Wachstums der Kulturen so gut wie gar kein Gift in der von Bakterienkörpern getrennten Kulturflüssigkeit nachzuweisen war. Vielmehr erfolge der Übertritt der giftigen Substanzen in die Nährlsg. erst nach längerer Zeit, wenn die Vermehrung der Bakterien abgenommen und zahlreiche abgestorbene Bakterienleiber einer Auslaugung durch die nunmehr alk. gewordene Bouillon ausgesetzt gewesen wären.

Vom Vf. angelegte Oberflächenkulturen in einer deutlich alk. gemachten Bouillon, die mit geeignetem Pepton versetzt war, zeigten, dafs bereits vom Beginn der Bakterienvermehrung an Giftstoffe in die Nährlsg. übergehen. Um eine einfache Auslaugung der abgestorbenen Bakterienleiber kann es sich nicht gut handeln, da der Übergang des Giftes in die Bouillon schon am ersten Tage stattfindet, also zu einer Zeit, wo gröfsere Mengen Bacillen noch nicht abgestorben sein können. Aufserdem nimmt beim längeren Stehen der Kultur die Giftigkeit eher ab. Es mufs demnach ein mit der Lebensthätigkeit der Bakterienzelle in Verb. stehender Vorgang sein, den man wohl als Sekretion auffassen kann. Die abgetöteten Leiber junger Kulturen enthielten das l. Diphtheriegift in geringer Menge. Aus den Gesamtverss. zieht Vf. den Schlufs, dafs das Diphtheriegift aus dem dargebotenen Nährmaterial innerhalb der Bakterienzelle gebildet und alsbald sezerniert wird. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **19.** [Abtlg. I.] 976—81. Berlin. Inst. f. Infektionskr.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Frank T. Shutt, *Bleiarsenat, ein neues Insektenmittel.* Das Bleiarsenat wird durch Fällung von Bleiacetat mit Natriumarsenat als weifser, amorpher Nd. erhalten. Man wendet bei der Fällung am besten einen kleinen Überschufs von Bleiacetat an. Das Pulver ist sehr wirksam zur Vernichtung von schädlichen Insekten auf Pflanzen, ohne das Laub zu schädigen; es soll an Stelle von Pariser Grün benutzt werden. (Chem. News **74.** 17—18. 10/7. Canada.) BODLÄNDER.

Stefano Camilla, *Beitrag zum Studium des Nährwertes des Getreides und seiner Mahlprodukte.* I. *Analyse der unmittelbaren Bestandteile.* In dieser ersten Abhandlung bespricht Vf. die Reinigung der Körner, die Mehlbereitung, die Wahl der zu untersuchenden Proben und die chemische Analyse derselben. Am Schlufs der Abhandlung werden in grofsen Tabellen die gewonnenen Werte gegeben. Eine folgende Mitteilung soll sich mit der Aufbewahrung und mit dem Verderben der Mehlarten befassen und mit den Schlüssen die aus den Analysen und Unterss. zu ziehen sind. (Rivista d'Igiene e Sanità pubblica **7.** Nr. 10. 11. und 12—13. 1—57. Minist. d. Interno. Lab. scientif. d. Dir. della'Sanità. Sep. v. Vf.) FROMM.

Bernhard Fischer und **A. Beythien**, *Fälschungen in Deutschland.* ·F
Seite 193.) *Fleisch, Wurst.* Fleisch war verdorben oder enthielt zu viel
50%, aller Hackfleischproben zeigten SO_2, u. zwar 0,01—0,34%. Alle mehr als
SO_2 enthaltenden Proben wurden auf Anraten eines medizinischen Gutachtens
anstandet. — *Getrocknete amerikanische Äpfel* ergaben 0,006—0,105%. Zu
achten über die Gesundheitsschädlichkeit schieben Vff. der gerichtlichen Med
und wünschen eine einheitliche Regelung der Frage durch eine Reichs-Zentral
— *Pfeffergurken.* Vff. beanstanden gekupferte Gurken nach § 1 des Gesetzes
gesundheitsschädliche Farben vom 5. Juli 1887 und können TSCHIRCH nicht
stimmen, der 50 mg Cu pro 1 g Konserve für unbedenklich zulässig erklärt. — P
Nur wenige Proben waren mit 50%, einer Mischung von Palmkernen, Raps u.
bezw. mit Palmkernen, Weizenmehl, Gramineensamen oder Baumrinde verfä
Wein. Zeigt ein Wein abnorme Werte bei der Analyse, zumal in bezug auf Ex
rest und zuckerfreien Extraktrest, so ist derselbe nach den Beschlüssen der
Weinkommission so lange als verfälscht zu erachten, als der Verkäufer nicht
wandsfrei nachweisen kann, dafs Weine der gleichen Lage und des gleichen
ganges gleich abnorme Zahlen ergiebt. Dieser Gegenbeweis ist jedoch nach A
einer deutschen Staatsanwaltschaft nicht von dem Angeschuldigten, sondern v
Anklagebehörde zu führen. Vff. beklagen, dafs die Süfs- und Medizinalweine
Deutschland noch keine gesetzliche Regelung erfahren hat, und ein Nachtr
Arzneibuch nur den Alkoholgehalt der sog. Südweine (Xeres, Portwein, Marsala
jedoch nicht die an Ungarsüfsweine zu stellenden Anforderungen berührt. — T
Die meisten Proben waren As-frei, nur wenige zeigten in 100 qcm 0,000 04—0,
As. Es erscheint dringend wünschenswert, dafs von berufener Seite eine end
Entscheidung über den zulässigen Maximalgehalt der Tapeten an As getroffen
da nur solche Farben gesetzlich verboten sind, welche As als konstituie
Bestandteil oder in solcher Menge enthalten, welche sich bei den in der Techn
bräuchlichen Darstellungsverff. vermeiden lassen. (In Schweden ist die zu
Maximalmenge durch Ges. vom 10. April 1884 festgesetzt. D. Ref.) (Rev. i
falsific. **9**. 107—9. Breslau. Städt. Unters.-Amt.) HEFELMA

Pajot, *Fälschungen in Frankreich. Fälschung von Rübsaat und Nachweis*
selben. Rübsaat erwies sich als gleichmäfsig künstlich gefärbt u. zeigte neben
schwach blauen Stich einen deutlichen Schwefelgeruch. Beim Schütteln mit W
nahm dasselbe nach 5—30 Min. eine mehr oder weniger starke Blaufärbung an
Zusatz von sehr verd. HCl trat sofort Rosafärbung auf, die beim Übersättigen
NH_3 verschwand. Auch Rübsaatkuchen aus demselben Materiale zeigte die
Rk. sehr deutlich. Der Farbstoff erwies sich als POIRRIER's Blau. Die falsch
saat besteht aus den Samen des Sanve genannten Senfes, Brassica juncea, wel
den russischen Steppen vorkommt u. über Danzig nach Frankreich eingeführt
100 kg davon kosten 7—8 Francs, während der Samen von Brassica napus et
23 Francs kostet. (Rev. intern. falsific. **9**. 109—10. Amiens. Ecole de Méd
HEFELMA

Künstliches *Leinöl.* Das unwahrscheinliche Surrogat soll nach folgendem
bereitet werden. 4—6 l rohes Petroleum, 115—225 g Harz, 50—120 g $ZnSO_4$,
bis 225 g gelbes Wachs, 60—120 g Pb-Acetat, 15—30 g Kautschuk, 225—450 g L
Das Gemisch wird 7 Stdn. lang gekocht. (Rev. intern. falsific. **9**. 111.) HEF

Verfälschtes *Olivenöl.* In Oran treffen grofse Mengen amerikanischen B
wollsamenöles ein, die zur Vermischung mit Olivenöl verwendet werden. Um
Baumwollsamenöl das Aussehen des Olivenöles zu geben, maceriert man in
selben eine Zeitlang Olivenzweige und Olivenblätter (Rev. intern. falsific. **9**. 11
HEFELMA

Schaffer, *Fälschungen in der Schweiz.* Etwa $^1/_3$ der untersuchten Proben zu beanstanden. *Milch* zeigte die üblichen Verfälschungen. Eine Milch, welche ıormalen Säuregrades beim kurzen Stehen gerann, enthielt geringe Mengen ; hineingekommenen Labs. — *Butter.* Unter der Bezeichnung *Butterine* wurde misch von Rindsfett mit Milch verkauft. Nach der Berner Verordnung über erkehr mit Butter, Speisefetten und Speiseölen ist zwischen „Margarine“ und tbutter“ zu unterscheiden. Letztere soll wenigstens 20% Milchfett enthalten. hin wird für alle Buttersurrogate strenge Deklaration, auch betreffs der Verıg, gefordert. „Kunstbutter“ wurde mehrmals, weil als Butter schlechthin verkauft, eshalb beanstandet, weil dieselbe gar keine oder nur Spuren von Milchfett enthielt. ürde in dem von SOXHLET vorgeschlagenen Zusatz von Phenolphtaleïn zur rine ein geeignetes Mittel zur leichten Erkennung der Surrogate und Misch- erblicken. — *Brot und Backwaren.* Brot zeigte über 40% W. Zur Gelbıg von Macaroni wird häufig das verbotene Martius-(Naphtol)-gelb verwendet. *Nachweis des Martiusgelb* zieht Vf. 20 g gepulverter Backware mit 50 ccm sd. s, läfst die Fl. auf dem Wasserbad erkalten, dekantiert die gelbe, alkoh. Fl. e Schale, verdampft zur Trockne und l. den Rückstand in wenige Kubikzenti- W., das mit HCl angesäuert worden ist. Viele Nitrofarbstoffe werden auf Weise gänzlich oder fast gänzlich entfärbt. Dinitro-α-naphtol bleibt als flockiger ıngel. zurück, l. sich jedoch auf Zusatz weniger Tropfen Chlf. zur salzsauren dit gelber Farbe auf. Andere bisher geprüfte Nitrofarbstoffe erteilen dem Chlf. gelbe Farbe. — *Fleisch.* Grün gefärbtes Schweinefleisch enthielt an der Ober- 0,12% $CuSO_4$; dasselbe hatte in einem Bottich gelegen, der zur Kupferung Getreide benutzt und nachher nicht gereinigt worden war. — *Bier* war wegen ntrübung zu beanstanden. — *Wein* war teilweise oder vollständig mit Säure- in gefärbt. (Rev. intern. falsific. **9.** 112—15. Bern. Kantons-Lab.) HEFELM.

Medizinische Chemie.

H. Gärtig, *Stypticin, ein neues Mittel im gynäkologischen Arzneischatz.* Das M. FREUND dargestellte Stypticin steht in seiner chem. Zus. dem Hydrastinin nahe; es ist nämlich das Cotarninchlorhydrat. Das Präparat ist ein gelbes, sehr r schmeckendes Pulver, in W. ll. Es wirkt nicht uteruskontrahierend und ist iert bei allen möglichen Arten von Gebärmutterblutungen. Die meisten positiven ige wurden bei unkomplizierten Menorrhagien und Blutungen der Wechseljahre, geringsten bei Blutungen infolge Endometritis gesehen. Das Mittel wird gut ver- en und ist billiger als Hydrastin, dem es an Wirkung kaum nachsteht. (Wien. l. Wchschr. **19.** 670. Breslau.) PROSKAUER.

L. Labicque, *Über Rubigin.* Bei einem gemeinsam mit **Auscher** untersuchten *ketesfall* fand Vf. in der Leber, der Milz und den lymphatischen Ganglien ein iiges, ockerfarbenes Pigment von der Formel $Fe_2O_3.3\,H_2O$. Man kann diese Verb. ht isolieren, wenn man das Gewebe in verd. h. NaOH auflöst. Die Verb. reagiert ngsam mit $(NH_4)_2S$, ist unl. in k. verd. HCl, löst sich aber beim Kochen sofort auf. se Verb. bildet sich regelmäfsig bei inneren Blutungen, beim Menschen findet man häufig bei Todesfällen infolge von Tuberkulose. Vf. schlägt vor, diesem durch n mikroskopisches Aussehen und durch seine chemischen Eigenschaften sich unter- ieidenden Ferrihydrat den Namen *Rubigin* zu geben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 884. 20/7.) HESSE.

Karl Franz, *Über die Bakterien der normalen männlichen Urethra und deren nflufs auf den Keimgehalt des normalen Harnes.* Vf. konnte in 26 von 37 Unterss., denen gleichzeitig Urethralsekret u. Harn entnommen war, durch das Kulturverf.

in der Urethra Mikroorganismen nachweisen, u. zwar 18-mal solche im Harn; 16-mal wurden im letzteren und in der Urethra die gleichen Mikroben vorgefunden. Die Unterss. beweisen, daſs das Verf. der Harnentnahme ohne Katherisation absolut ungeeignet erscheint, um aus den durch sie gewonnenen bakteriologischen Unterss. Schlüsse auf die Ätiologie von Erkrankungen zu ziehen, indem sie zeigt, daſs in nahezu allen Fällen dieselben Mikroorganismen, die in der Urethra vorhanden sind, im Harn gefunden werden können, und zwar gleichmäſsig in der ersten und letzten Portion. (Wien. med. Wchschr. 9. 631—37. Wien. II. med. Klin.) PROSKAUER.

Jul. Schnitzler und **Karl Ewald**, *Über das Vorkommen des Thyreojodins im menschlichen Körper.* Vff. fanden Jod in der Hypophyse, wodurch ein weiterer Schritt in der Erkenntnis der vikariierenden Eigenschaften dieser Drüse für die Schilddrüse gemacht ist. Während es ferner in einem Falle von Schilddrüsencarcinom nur gelang, in den Metastasen Jod nach BAUMANN's Verf. nachzuweisen, der primäre Tumor hingegen jodfrei war, lieſs sich in einer Reihe weiterer Unterss. auch in primären Tumoren Jod auffinden. — In kolloiden Kröpfen waren wechselnde Mengen von Jod anzutreffen. Bei einer Stroma mit einem groſsen Anteil vollständig und gleichmäſsig hyalin degenerierten Gewebes, in dem schon makroskopisch der Mangel allen Parenchyms zu erkennen war, war Jod in der degenerierten M. nicht nachzuweisen, dagegen wohl in deutlicher Menge in den benachbarten Gewebsteilen, die in der Degeneration noch nicht so weit vorgeschritten waren. Für die Chirurgie hat dieser Befund einen gewissen theoretischen Wert. (Wien. med. Wchschr. 9. 657—58. I. chirurg. Klin. Wien.) PROSKAUER.

Arthur Klein, *Zur Kenntnis der Ausscheidung von Fibrin und fibrinartigen Gerinnseln.* Vf. beschreibt einen Fall von Fibrinausscheidung durch den Harn, in dem die Identität des im Harn befindlichen Gerinnsels mit Fibrin durch vergleichende Verss. bestätigt wurde. Vf. giebt die Zus. des betreffenden Harns an. Eine Bedingung zur Entstehung des Fibrins scheint die alk. Rk. des Harns zu sein, denn die Gebilde verschwanden, als der Harn saure Rk. annahm. Diese Beobachtung steht im Einklang mit einer solchen, welche v. JAKSCH gemacht hatte. Der besonders hohe Albumingehalt des betr. Harnes gestattet ferner, daran zu denken, daſs hierbei auch ungewöhnlich groſse Mengen von Fibrinferment u. fibrinogener Substanz in den Harn übergegangen sein könnten. Schlieſslich könnte auch der von der Norm so beträchtlich abweichende Gehalt des in Rede stehenden Harnes an Phosphaten mit dem Zustandekommen der Gerinnsel in Beziehung gebracht werden, ein Schluſs, der aus den demnächst erscheinenden Unterss. FREUND's gefolgert werden muſs.

Bei einem anderen Kranken, der an Cystitis litt, bestanden die Harngerinnsel im wesentlichen aus Nucleoalbumin, welches von einer Mucinhülle umgeben war. Schlieſslich berichtet Vf. über die Unters. eines Bronchialgerinnsels (bei Bronchitis fibrinosa), das nicht der herrschenden Anschauung entsprechend aus Fibrin, sondern vielmehr aus Mucin bestanden hatte. Zum gleichen Resultat hatte auch die chem. Unters. anderer Bronchialgerinnsel, welche im Verlaufe der Erkrankung exspektoriert waren, geführt. Schnitte durch ein solches Bronchialgerinnsel nahmen die WEIGERT'sche Färbung auf Fibrin nicht an; es lieſsen sich darin herdweise Diplokokken nachweisen. (Wien. med. Wchschr. 9. 701—11. Wien.) PROSKAUER.

Julius Marischler, *Klinische Untersuchungen über die Wirkung der an Aldehyd gebundenen schwefligen Säure im Weine.* Die im Weine nachgewiesene SO_2 ist nach RIPPER als aldehydschweflige S. vorhanden. Da über die Wirkungen von SO_2 und Aldehyd-SO_2 die widersprechendsten Angaben in der Litteratur vorhanden sind, hat Vf. mit der letzteren Verb. Verss. angestellt, die ergaben, daſs ein Zusatz von 0,012, 0,024, 0,036 mg an Aldehyd gebundener SO_2 zu 10 ccm ausgeheberten Magensaft (entsprechend einem Prozentgehalte desselben von 4—8—12%) keine Störung der

Eiweifsverdauung konstatieren liefs. Bei Verabreichung von grofsen Mengen SO_2, an Aldehyd gebunden, in verhältnismäfsig sehr hoher Konzentration, konnten bei den Versuchspersonen keine solchen Störungen beobachtet werden, welche mit Sicherheit als schädigende Wirkung dieser Substanz hätten gedeutet werden können. (Wien. med. Wchschr. **9**. 711—14. II. med. Klin. Wien.) PROSKAUER.

Luigi Sabbatani, *Sterilisierung des Jodoforms*. Da das Jodoform seine antiseptischen Eigenschaften dem bei seiner Zers. abgespaltenen Jod verdankt, ist ganz reines, unzers. Jodoform nicht von vornherein steril. Schon bei 100° zers. sich Jodoform in Ggw. von Sauerstoff; um es sicher zu sterilisieren, erhitzt es Vf. daher im geschlossenen Rohre in einer CO_2-Atmosphäre auf 100°. (Annali Chim. Farm. **24**. 289—92. Juli. Bologna. Lab. d. Materia medica d. Univ. Prof. ALBERTONI.) FROMM.

Pharmazeutische Chemie.

Alfred H. Allen, *Über die Zusammensetzung und Analyse des Cremor tartari des Handels.* Zunächst behandelt Vf. die Frage nach dem zulässigen Gehalt des Weinsteins an Ca-Tartrat. Um den praktischen Verhältnissen bei der Darst. des Cremor tartari Rechnung zu tragen, löste Vf. gewogene Mengen reinen Weinsteins nach Zusatz eines Überschusses von feuchtem Ca-Tartrat in wechselnden Mengen sd. W. auf, filtrierte die Lsgg. sd. h. und bestimmte in dem sich im Filtrat ausscheidenden Weinstein den Gehalt an unl. Asche ($CaCO_3$), woraus durch Multiplikation mit 1,88 der Ca-Tartratgehalt berechnet wurde. Es ergab sich, dafs mit steigenden Mengen W. um so mehr Ca-Tartrat gel. wurde, aber selbst wenn die nötige Menge W. um das Fünffache überschritten wurde, stieg der Ca-Tartratgehalt nicht über 9%. Es erscheint daher als eine billige Forderung, dafs der Handelsweinstein nicht mehr als 10—12% Ca-Tartrat enthalte. Weinstein aus gegipsten Weinen zeigen oft sehr hohen Ca-Tartratgehalt. Unredliche Händler verkaufen rohen Weinstein als Cremor tartari; auch Zusätze von 20% Gips hat Vf. beobachtet. Die Pharm. Brit. fordert einen Mindestgehalt von 92,15% K-Ditartrat. Nach BROADBENT zeigen Cremor tartari-Proben verschiedener Provenienz folgende Gehalte an K-Ditartrat, K-Tartrat und Ca-Tartrat:

	Italienischer	Französischer	Deutscher
Zahl der untersuchten Proben	40	6	6
K-Ditartrat, Prozente	94,11	93,00	93,05
K-Tartrat, Prozente	1,52	1,73	1,45
Ca-Tartrat, Prozente	4,02	4,78	5,00

Englische Proben zeigten nach zahlreichen Unterss. STEVENSON's 89—92% K-Ditartrat. Die Ph. Germ. u. Japon. fordern für Cremor tartari 99% K-Ditartrat. — Ein grofser Teil des im englischen Handel befindlichen Weinsteins scheint nach MARTIGNIER's Verf. aus rohem, neutralisiertem Weinstein durch Behandlung mit konz. K_2SO_4-Lsg. bereitet zu werden, wobei sich K-Tartrat u. Gips bildet. Letzterer wird entfernt und die mit Tierkohle entfärbte K-Tartratlsg. wird mit der berechneten Menge H_2SO_4 zersetzt:

$$2K_2C_4H_4O_6 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2KHC_4H_4O_6.$$

Diese Prodd. sind zwar frei von Ca-Tartrat, enthalten aber als Verunreinigungen K-Sulfate und $CaSO_4$. — Die Handelsanalyse des Cremor tartari hat zu berücksichtigen, dafs die Acidität der Probe sich zusammensetzen kann aus K-Ditartrat und

$KHSO_4$, u. dafs folgende Beimengungen von Neutralsalzen möglich sind: Ca
K_2SO_4, $CaSO_4$ und K_2-Tartrat. Enthält eine Probe weder freie Weins.,
H_2SO_4, und besteht dieselbe nur aus K-Ditartrat, K_2SO_4 und $CaSO_4$, so
selbe vor der Veraschung genau soviel Kubikzentimeter N.-Alkalilsg. zur
sation der Gesamtasche Kubikzentimeter N.-S. verbraucht werden. — Vf.
folgenden Gang der Handelsanalyse des Cremor tartari vor: 1. Man l.
wasserfreien Cremor tartari in h. W. und titriert mit $^1/_{10}$N.-KOH-Lsg. und
phtaleïn. Bei Abwesenheit von $KHSO_4$ und freier Weins. entspricht jeder
zentimeter Alkali 1% K-Ditartrat. — 2. Man verbrennt 1,881 g wasserfreien
10 Min. lang bei dunkler Rotglut, ohne alle Kohle wegzubrennen, kocht d
mit W. aus, filtriert und wäscht den unl. Carbonatrückstand aus. a. Man
das Filtrat mit $^1/_{10}$N.-HCl und Methylorange. Bei reinem K-Ditartrat ver
man dieselbe Anzahl Kubikzentimeter wie unter 1. Jeder Kubikzentimeter
entspricht 0,50% Ca-Tartrat; 0,36% $CaSO_4$ oder 0,6% K-Tartrat. Jeder Kub
meter eines Mehrverbrauchs entspricht 0,71% $KHSO_4$. Der SO_3-Gehalt ist d
wichtsanalytisch in der Titrierflüssigkeit zu bestimmen. — b. Man verbrennt d
Carbonatrückstand, l. denselben in 20 ccm $^1/_{10}$N.-Säure, filtriert eventuell vo
$BaSO_4$ etc. ab, wäscht aus und titriert das Filtrat mit $^1/_{10}$N.-Alkali u. Methyl
Jeder Kubikzentimeter entspricht 0,50% Ca-Tartrat oder 0,36% $CaSO_4$. —
Umständen empfiehlt sich, für Probe 2 die doppelte Menge, 3,762 g, in A
nehmen. (Analyst **21**. 174—80. Juli. [3/6.*] London.) Hefelm

Aufrecht, *Untersuchungen neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und der Krankenpflege. Eurythrol* (vgl. S. 398) hat folgende Zus.: H_2O 56,28%, Stoffe 28,61% (= Pepton, Albumosen, leimgebende Substanz), Salze 15,0%, N NaCl 8,02%, H_3PO_4 0,537%, Fe_2O_3 0,275%. (Pharm. Ztg. **41**. 496. 22/7.
v. So

Grawitz, *Kreosotum valerianicum* stellt eine bei ca. 240° sd., leicht bew ölige, nicht ätzende Fl. dar, welche unter der Warenbezeichnung *Eosot* in K von der Berliner Capsulesfabrik (*Geosot* = *Guajacolum valerianicum*) in den H gebracht wird und bei Tuberkulose gute Dienste thun soll. (Separatabdruck a Therapeut. Monatsheften. 15/7. Berlin.) v. So

J. Weyland, *Über Formaldehydgelatine.* Die durch Formaldehyd gehärte latine, anscheinend ein unl. Körper, wird von den Verdauungsenzymen pept und zwar vom Pankreasenzym leichter, als vom Pepsin. Ein Stückchen davo vom Magensaft in 10 Stunden noch nicht verändert war, löste sich in Pankr innerhalb zweier Stunden völlig auf. Darauf gründet sich ein Verf. zur Herst von Dünndarmkapseln, welches der Firma C. F. Hausmann in St. Gallen pat worden ist. Diese Kapseln besitzen eine sehr gleichmäfsige Wandstärke. Üb chem. Einw. von Formaldehyd auf Eiweifskörper liegen bisher nur wenige Vers. Voswinkel (**96**. I. 1014) hat die Ansicht von der Entstehung von Methylen ausgesprochen, während andere eine wenig feste Verb. annehmen. Dafs letzte der That der Fall ist, zeigt Fuchsinschwefeldioxyd, welches von der Formaldehydge intensiv gerötet wird. Ebenso tritt die Rk. in einer Lsg. dieser Gelatine auf, w $1^1/_2$ Stdn. lang im strömenden Dampf (Dampfkochtopf) erhitzt worden ist. D Destillation der Fl. läfst sich der Aldehyd gänzlich aus der Gelatine entfernen. glaubt demnach, dafs Formaldehydgelatine als ein in seinen Löslichkeitseigensch verändertes Glutin zu betrachten sei, in dem polymerisierter Formaldehyd in S mechanisch festgehalten ist. Letzterer stellt bei der Wundbehandlung nach Schl das wirksame Prinzip dar. Es ist denkbar, dafs Konstitutionswasser enthal Paraformaldehyd ($[CH_2O]_6 + H_2O$) gebildet und dabei dem Glutin molekular entzogen wird, wobei die Gelatine die Polymerisation einleitet oder begünstigt. D

völligen Eintrocknen der gehärteten Gelatine dürfte der Paraformaldehyd in das wasserfreie Trioxymethylen (Triformal) übergehen, das sich unter Einw. des W. in l., resp. gasförmigen Aldehyd umwandelt. Vorverss. haben ergeben, dafs es sich in der That um Spuren von Triformal handelt, das von der Gelatine zurückgehalten wird. Man kann den durch Erhitzen im Dampf abgespaltenen Aldehyd kolorimetrisch mittels fuchsinschwefliger S. bestimmen. So wurden im Glutol SCHLEICH 0,62%, in der Formalingelatine KOHLMEYER 0,44% und in einer nach eigener Methode dargestellten 1% Formaldehyd, in der Gelatine der Dünndarmkapseln nur 0,08% nachgewiesen. Der Aldehydgehalt hängt von der Darstellungsweise ab. Die obigen Resultate stimmen mit den von ELSNER und BECKMANN angegebenen überein, die unabhängig vom Vf. nicht einen Übertritt des Formaldehyds in die Gelatine annehmen, sondern das Vorhandensein des letzteren als Trioxymethylen. Die vom Vf. gefundenen Aldehydmengen der Formalingelatine KOHLMEYER, des Glutols SCHLEICH stimmen ferner noch mit den von CLASSEN ermittelten (0,3, bezw. 0,8%) nahezu überein. (Pharm. Centr.-H. 37. 483—85. St. Gallen.) PROSKAUER.

M. Bjalobrzeski, *Chemische Untersuchungen der Folia Bucco.* (Die medizinische Fakultät der Universität Dorpat [Jurjew] hat dem Vf. für diese Arbeit die goldene Suworow-Medaille zuerkannt.) — Es werden die zahlreichen Arbeiten über Buccoblätter besprochen. Dieselben weisen, namentlich bezüglich des in den Blättern enthaltenen Glykosids und ätherischen Öles, Lücken auf u. enthalten Ungenauigkeiten. Untersucht wurden Folia Bucco longa von Barosma serratifolia und Folia Bucco rotunda von Barosma betulina. Beide Sorten wurden mit PAe. erschöpfend extrahiert, welcher neben Chlorophyll und Harz das äth. Öl (von B. betulina 1,33%, von B. serratifolia 0,84%) aufnahm. Letzteres wurde durch Fraktionierung des sauren PAe.-Auszuges bei 14 mm Vakuum bis 130° und nachherige Wasserdampfdestillation gewonnen; die harzige Substanz begann im Vakuum erst über 190° (4%) zu sieden u. hatte bräunlichgrüne Farbe, aromatischen Geruch und bitteren Geschmack. Die mit PAe. behandelten Blätter lieferten, mit k. A. weiter extrahiert (saure Rk.), 3% eines bräunlichgrünen, bitteren, in Bzl. und PAe. unl. Harzes. Der alkoh. Auszug von Bar. serratifolia gab mit Na_2CO_3 Ausscheidung von Diosmin. Schliefslich wurden die Blätter noch mit 80—85%ig. h. A. behandelt, wodurch ein sauer reagierendes, grünes Extrakt gewonnen wurde, welches mit Soda einen Nd. von Diosmin-Na und $CaCO_3$, sowie $MnCO_3$ gab. Hieraus wurde das Diosmin durch 80—85%ig. A. gewonnen und durch Auswaschen mit 1/2%ig. Essigs. und W. und Umkrystallisieren aus h. A. gereinigt (Ausbeute aus B. betulina 0,02%, aus B. serratifolia 0,045%). Das Diosmin kann man auch durch Erwärmen der Blätter mit A., dem 0,2% Eg. zugesetzt werden, isolieren.

Untersuchung des ätherischen Öles. Das campher- und pfefferminzartig riechende Öl sd. zwischen 178—235°, ist sll. in Ä., A., Bzl. und wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt. Es erstarrt in der Kälte, indem sich das *Diosphenol*, ein Ag_2O reduzierender Phenolaldehyd, welcher ca. 50% des ganzen Öles ausmacht, ausscheidet. Das Diosphenol läfst sich auch durch Schütteln des Öles mit Kalilauge gewinnen. Um den flüssigen Anteil des äth. Öles vollständig vom Diosphenol zu befreien, wurde ersteres im Vakuum bei 15 mm fraktioniert und die höher sd. (120—125°), hauptsächlich aus dem Phenol bestehenden, fest werdenden Fraktionen gut zwischen Filtrierpapier abgeprefst. Sämtliche flüssigen Fraktionen des Öles wurden dann durch wiederholtes Schütteln mit feuchtem Ag_2O, bis das unter Zusatz von verd. Na_2CO_3-Lösung mit Wasserdampf abgetriebene Öl keine Grünfärbung mit $FeCl_3$ mehr gab, vollständig vom Diosphenol befreit. Letzteres geht dabei in das Na-Salz der Diosphenolsäure, $C_8H_{14}(OH)(COOH)$, über, welches durch Entfärbung seiner wss. Lsg. mit Tierkohle, Eindampfen, Extrahieren des weifsen Rückstandes mit wss. A., Ab-

dunsten der alkoh. Lsg. und Trocknen des Rückstandes im Vakuumexsikkator als weifse, amorphe, an der Luft zerfliefsliche u. in Ä. unl. M. erhalten wird, die durch Waschen mit Ä. weiter gereinigt werden kann. Das Na-Salz scheidet auf Zusatz von HCl die *Diosphenolsäure* als braunes Öl ab; sie wird durch häufiges Überführen in ihr Na-Salz und Reinigen desselben in der oben beschriebenen Weise schliefslich als fast farbloses Öl gewonnen. Das diosphenolfreie, flüssige, äther. Öl wurde im Vakuum bei 14 mm fraktioniert, wobei eine kleinere Fraktion, K_{14}. 64—67°, u. eine gröfsere, K_{14}. 96—99°, erhalten wurden, welche mit K_2CO_3 getrocknet bei gewöhnlichem Druck bei 174—176°, bezw. 206—209° siedeten.

Untersuchung des Diosphenols. Das Phenol, $C_9H_{14}(OH)CHO$, bildet, aus A. kryst., farblose, glänzende, campherartig riechende Krystalle, F. 82°, K. 232°, K_{14}. 112°; *Oxim*, F. 156°; Phenylhydrazinverb., blutrote Fl., bei 0° erstarrend, konnte nicht gereinigt werden. Mit Na in wss.-äth. Lsg. reduziert, entsteht aus dem Phenol zum Teil der *Alkohol* $C_9H_{14}(OH)CH_2OH$, F. 159°. Mit alkoh. KOH erhitzt, gab das Phenol eine bei *97° schmelzende Säure*, welche sich von der Diosphenolsäure durch ein Mehr von 1 H_2O unterscheidet.

Untersuchung der Fraktion des Öles vom K. 206—209°. Die Fraktion riecht pfefferminzartig, entfärbt Permanganatlsg., $D^{18,5}$. 0,8994, $[\alpha]_D$ = —6,12°, und ist ein dem Menthon isomeres *Keton*, $C_{10}H_{18}O$; *Oxim*, schwach grünliche Fl., K_{15}. 134 bis 135°, $D^{18,5}$. 0,9627, $[\alpha]_D$ = +2,19°. Bromderivat, $C_{10}H_{17}OBr + Br_2$, braune, an der Luft rauchende Fl.

Untersuchung der Fraktion des Öles vom K. 174—176°. Die Fraktion entspricht einem *Terpen* $C_{10}H_{18}$, $D^{18,5}$. 0,8647, $[\alpha]_D$ = +60,40°; sie entfärbt Permanganat und Br.

Untersuchung des *Diosmins*. Dasselbe ist l. in h. A., geschmack- und geruchlos, F. ca. 244°; es bildet weifse bis gelbliche, mkr. Nadeln, welche durch verd. H_2SO_4 in ein Kohlehydrat und eine noch unbekannte Substanz, F. 197°, gespalten werden. (Pharm. Z. f. Rufsland **35**. 353—58. 10/6. 385—89. 16/6. 401—5. 23/6. 417 bis 421. 30/6. 433—36. 7/7. 449—51. 14/7. Jurjew. Lab. d. pharm. Inst.) v. Soden.

P. Carles, *Pharmakologie der Kola*. 1. Die Wertbestimmung der Kolanüsse geschieht am besten durch Extraktion mittels eines alkoholhaltigen Chlf. in einem Soxhlet'schen App. oder Kolben mit Rückflufskühler. Zu diesem Zwecke werden 10 g äufserst fein gepulvert, durch ein Haarsieb hindurchgesiebt, mit 1 g Kalkhydrat, 20 g 80%ig. A. gemischt und getrocknet, bis das Gewicht der Mischung ca. 13,5 bis 14 g beträgt. Die M. wird dann viermal hintereinander je 1 Stunde lang mit einem Gemenge von 100 g Chlf. u. 20 g 90%ig. A. ausgekocht. Der A. erhält das Pulver in einem bestimmten Hydratzustand, l. das Kolanin, sichert seine Zers. durch den Kalk und hindert endlich ein Verspritzen der Lsg. während des Abdampfens. — 2. Kolanin. Das Kolarot von Heckel oder Kolanin von Knebel hat nach Vf. zahlreiche Verwandte im Pflanzenreiche; man kann es als eine Verb. der Kolagerbs. mit den Kolaalkaloiden auffassen. Nach Vf. existiert das Kolanin nur in geringen Mengen in den frischen, reifen, aber unversehrten Nüssen; um sich davon zu überzeugen, genügt es, sie in A. einzulegen, welchen sie nicht merklich färben. Das Kolanin bildet sich erst unter dem Einflusse der Luft und der Mithilfe des Lichtes, der Wärme u. Feuchtigkeit. Die Oxydation, auf der die Bildung beruht, geht unter dem Einflusse eines Enzyms, der Lakkase, äufserst schnell vor sich, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man Guajaktinktur auf einen Schnitt einer frischen, pulverisierten Kolanufs tropft. Der Schnitt färbt sich sofort grün. Das Kolanin gleicht sehr dem Cachou, es ist kein völlig chemisch reines Prod., sondern immer gemengt mit harzartigen und anderen Substanzen. In den trockenen Kongonüssen findet man es in einer 10%, in den indischen 16% und in denen von Dahomey

20% Coffeïn entsprechenden Menge an. Sein bestes Lösungsmittel ist 70%ig. A., es ist unl. in Chlf., wl. in W., aber ll. in schwachen Alkalilaugen, die es leicht spalten. Kalk und die alk. Erden zers. es, ohne es zu lösen, sowohl bei Ggw. von W., als von sd. A. Dies ist der Grund, weshalb man bei der Wertbestimmung der trockenen Kolanüsse ein Alkali braucht. Wss. SS. zersetzen das Kolanin ebenfalls. Die Angabe Knebel's und Heckel's, dafs dabei Glykose abgespalten wird, kann Vf. nicht bestätigen; er fand unter den Spaltungsprodukten Coffeïn von grofser Reinheit. Im Kolanin befinden sich Coffeïn und Theobromin ca. in $^1/_5$ seines Gewichtes.

Um das Kolanin in der Nufs oder dem Extrakt zu bestimmen, erschöpft man das Prod. mit kaltem, destilliertem W. und darauf mit 70%ig. A. Der Auszug mit kaltem W. gewaschen und bei 100° getrocknet, giebt das rohe Kolanin. Zur Alkaloidbestimmung darin wird 1 g mit 1 g CaO, 3 g Kreide und 6 g 70%ig. A. innig verrieben u., wie oben angegeben, mit einem Alkohol-Chloroformgemenge ausgezogen. — Vf. empfiehlt, die Kolanüsse als Kaumittel anzuwenden, da sie dann mehr von Lakkase abgeben. Dieses Enzym wird wahrscheinlich infolge seiner oxydierenden Fähigkeiten im Zirkulationsstrome die Rolle des Hämoglobins spielen. Durch die Verdauung werden nicht alle Alkaloide resorbiert.

Das Trocknen der Kola führt einen Gewichtsverlust von 50—56% W. herbei; an der Sonne und Luft getrocknet, ist derselbe nicht so bedeutend, wie im Trockenschrank. Das Rösten giebt sehr verschiedene Resultate; in derselben Weise, wie Kakao geröstet, entweichen 10% flüchtige Prodd.; der Verlust an Alkaloiden ist dabei unmerklich. Kaltes, destilliertes W. entzieht ihnen 3—4‰ der Alkaloide, A. von 60% extrahierte in der Kälte nach zehntägiger Berührung aus:

	Trockener Dahomeykola	Dahomeykola, gedörrt	Indische Kola	Kongokola
Trockenextrakt	26 ‰	18‰	30,0 ‰	32,0‰
Rohkolanin	9,10 „	4 „	9,5 „	10,2 „
Alkaloide	3,00 „	3 „	2,65 „	2,5 „

Die Kolatinktur, dargestellt nach der Vorschrift des Arzneibuches, soll eine mehr gehaltvolle, als gefärbte Fl. vorstellen. Bei ihr kommt es auf die Extraktivstoffe, das Kolanin und die Alkaloide an. Aber es enthält ein scharfes Öl, das wie ein Aphrodisiacum wirkt und sich ähnlich wie Absynth verhält. In der Tinktur verliert die Lakkase allmählich an Wirksamkeit; in diesem Falle ist jene als Medikament unbrauchbar geworden. Kurz erwähnt wird schliefslich noch die Darstellung von Kolawein aus rohen und gerösteten Samen. (J. Pharm. Chim. [6.] **4.** 104—8. 1/8.)

Proskauer.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Verhalten der Mineralien zu den Röntgen'schen X-Strahlen. Mit einer Tafel.* Da die direkte Beobachtung zu allzu subjektiven Resultaten führen würde, benutzte Vf. die Photographie, und zwar brauchte er die Vorsicht, allemal eine ganze Reihe von Mineralien in gleich dicken Platten zu photographieren, wodurch am sichersten ein Vergleich möglich wird. Je nach dem Grade der Durchlässigkeit werden acht Gruppen unterschieden, welche Skala etwa durch folgende Mineralien repräsentiert wird: Diamant, Korund, Talk, Quarz, Steinsalz, Kalkspat, Cerussit, Realgar. Mit dem Vorbehalt, dafs weitere Unterss. noch kleine Verschiebungen ergeben können, führt Vf. die von ihm untersuchten 65 Mineralien in folgender Reihen-

folge auf: Erste Gruppe, vollkommen durchlässig, Borsäure, Bernstein, Jais Graphit, Diamant. Zweite Gruppe, stark durchlässig, Borax, Korund, Mee Kaolin, Asbest, Kryolith. Dritte Gruppe, durchlässig, Talk, Opal, Andalusit, Analcim, Chrysoberyll. Vierte Gruppe, halbdurchlässig, Albit, Quarz, Anthophyllit, Labrador, Anorthit, Adular, Topas. Fünfte Gruppe, wenig dur Leucit, Kaliglimmer, Hornblende, Phlogopit, Spinell, Steinsalz, Hessonit, glimmer, Kalisalpeter, Flufsspat. Sechste Gruppe, fast undurchlässig, Gips, Turmalin, eisenreicher Biotit, Eisen gleich Thonerdeaugit, Kalkspat, Aragonit, Zinkblende, Magnetkies. Siebente Gruppe, undurchlässig, Brookit, Melanit, Al Beryll, Eisenglanz, Epidot, Rutil, Magneteisen, Markasit, Schwefel, Pyrit, Hyacinth, Zinnober. Achte Gruppe, ganz undurchlässig, Baryt, Braunit, Sena Arsenit, Auripigment, Realgar. Durchlässigkeit und Dichte scheinen nicht in mäfsiger Beziehung zu einander zu stehen, ebensowenig Durchlässigkeit u. ch Zus. Bei den Elementen scheint bezüglich des Molekulargewichts eine Bezie existieren, über Verbb. aber läfst sich in dieser Hinsicht ebensowenig etwas wie in betreff des Molekularvolums. Dimorphe Mineralien weisen wohl Unte auf, doch sind dieselben in keinem Falle bedeutend. Nach verschiedenen Rich durchleuchtet, liefsen die Krystalle mehrerer Mineralien Unterschiede erkenn Faktum, welches den anderen physikalischen Eigentümlichkeiten entspricht. wirklich praktischer Bedeutung dürften die Röntgen-Strahlen in der Edelstei sein, indem sich mit ihrer Hilfe gefafste Edelsteine sehr leicht untersuchen und namentlich zwischen Diamant u. Korund einerseits, sowie minderwertigen steinen und Imitationen andererseits auffallende Durchlässigkeitsunterschiede haben. Auch die Natur mancher Einschlüsse in Edelsteinen läfst sich durch Strahlen feststellen. (Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 87—106. Graz.) Has

A. Carnot, *Wechselnde Zusammensetzung der Apatite.* Von der durch G. aufgestellten Formel ausgehend, bezeichnet Vf. als normalen Apatit den Fluorapatit mit 7,94 % CaF_2, entsprechend der Formel $P_2O_5.3CaO + \frac{1}{3}$ Hierin beträgt der F-Gehalt 3,77 % und verhält sich $F_2 : 3P_2O_5 = 0,0892 : 1$. Zus. weisen folgende Apatite auf: 1. Der durchsichtige, fast farblose von J Spanien, 2. der sehr helle, leicht grün gefärbte von der Knappenwand, wenig durchsichtige, graugrüne von Odegarden in Norwegen. Berechnet diese drei Proben das gesamte F (einschliefslich der dem Cl entsprechenden einerseits u. das für den normalen Apatit erforderliche F andererseits, so erhält

	F (gefunden)	F (entsprechend Cl)	gesamtes F	normaler F-
1.	3,54	0,25	3,79	3,72
2.	3,63	0,02	3,65	3,74
3.	1,66	1,91	3,57	3,67.

Der Rose'schen Formel entsprechen nicht: 4. braunroter Apatit von B 5. tiefgrüner von Templeton und 6. trüb grün gefärbter von London-Grove in amerika. Die für 1—3. durchgeführte Berechnung ergiebt auf diese ausgedeh

	F (gefunden)	F (entsprechend Cl)	gesamtes F	normaler F-
4.	2,24	0,15	2,39	3,66
5.	1,26	0,20	1,46	3,70
6.	1,95	0,50	2,45	3,71.

Diese Abweichung vom normalen Apatit erklärt Vf. damit, dafs $CaCO_3$ in licher Weise wie $CaCl_2$ eine isomorphe Mischung mit CaF_2 bildet. Noch Anomalien bieten zwei gelbe Apatite aus Tyroler Kalkschiefern, und zwar 7. Grainer u. 8. von Golling dar. Das gesammte F in 7. ist 0,29, in 8. 0,46,

normale Apatitsubstanz haben müſste 3,83, bezw. 3,92. Es liegt also bloſs der zehnte Teil der berechneten F-Menge thatsächlich vor, u. trotzdem ist der optische Charakter im Dünnschliffe derselbe wie im normalen Apatit:

	P_2O_5	F	Cl	CO_2	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Summe
1.	41,71	3,54	0,47	—	54,95	—	Spur	—	—	100,67
2.	41,97	3,63	0,03	—	54,65	—	0,48	—	0,80	101,56
3.	41,17	1,66	3,58	—	53,10	0,73	0,57	—	—	100,81
4.	41,00	2,24	0,28	1,50	50,84	Spur	—	4,59	0,55	101,00
5.	41,50	1,26	0,37	2,30	52,90	Spur	1,30	0,22	0,30	100,15
6.	41,55	1,95	0,94	1,42	53,97	Spur	0,73	—	0,25	100,81
7.	42,98	0,23	0,12	—	53,18	Spur	0,58	—	2,60	99,69
8.	44,06	0,38	0,17	—	53,50	Spur	0,70	—	1,40	100,21.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1375—80. [15/6.*].) Hazard.

S. L. Penfield, *Über Pearceït und die Krystallisation des Polybasits.* Vf. schlägt vor, die Polybasite, in denen das Antimon durch Arsen ersetzt ist, mit dem besonderen Namen Pearceït zu bezeichnen. Er erhielt derartiges, schön krystallisiertes Material von der Drumlommon Mine, Maryville, Montana, dessen Zus. nach F. C. Knight ist:

S	As	Ag	Cu	Fe	Unl.	Summe
17,71	7,39	55,17	18,11	1,05	0,42	99,85.

Als Krystallsystem wurde das monokline bestimmt mit 1,7309 : 1 : 1,6199, ac = 89° 51. Spaltbarkeit undeutlich, Härte 3, D. im Mittel 6,15, Metallglanz, Farbe und Strich schwarz, selbst in dünnen Splittern undurchsichtig. — Auf Grund einer Reihe von Messungen und auch des optischen Verhaltens spricht Vf. ebenfalls den Polybasit als monoklin an, wobei allerdings, ähnlich wie beim Pearceït, eine auffallend starke Annäherung an rhombische Formen zu beobachten sei. (Am. J. Science Silliman [4.] **2**. 17—29. 14/7.) Hazard.

Hj. Sjögren, *Über den Richterit von Breithaupt und Natronrichterit.* 1. Vf. wiederholt seine früheren Bemerkungen hinsichtlich der Identität des Breithaupt'schen Richterits mit dem von Michaelson und Igelström analysierten Richterit (Jahrb. f. Min. **93**. II. 40). — 2. Über den Natronrichterit (Astochit) ergänzt Vf. seine früheren Angaben (Jahrb. f. Min. **93**. II. 37 u. 40). Auch das von N. Engström 1875 analysierte Mineral (1.) und der Marmairolit von N. O. Holst 1875 (2.) sind nur Natronrichterit gewesen.

	SiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO	CaO	MgO	Li_2O	K_2O	Na_2O	H_2O	D.
1.	53,28	2,31	7,54	1,62	8,43	19,20	0,66	—	6,33	0,71	3,09
2.	56,27	—	4,86	2,03	6,33	21,36	—	1,89	5,94	0,90	3,07.

(Bulletin of the geol. Institution of the University of Upsala **2**. 1. Nr. 8. 1894; Jahrb. f. Mineral. **96**. II. 20. Ref. Scheibe.) Hazard.

J. F. Kemp, *Die Nickelmine zu Lancaster Gap, Pennsylvanien, und die Pyrrhotinlager bei Anthony's Nose am Hudson.* Die Gapmine liegt inmitten von wahrscheinlich archäischen Glimmerschiefern. Es ist eine groſse Amphibolitlinse, aus der Zers. von Gabbro oder Peridotit hervorgegangen, an deren Rändern eine teilweise Anreicherung von Kiesen stattgefunden hat. Die Erze sind Ni-haltiger Magnetkies und Kupferkies mit einigen sekundären Milleritkrusten. Die Kiesablagerungen sollen einer Differenziation des geschmolzenen Magmas in der Randzone des Amphibolits zuzuschreiben sein. — Das Erzvorkommen bei Anthony's Nose bei Peckskill besteht aus einer Pyrrhotinlinse in archäischem Gneiſs. Das nur 0,3°/₀ Ni enthaltende Erz

wurde auf Schwefel verarbeitet. Vf. glaubt, dafs Intrusionen von basischen Ergufsgesteinen die einzigen geologischen Associationen sind, mit welchen Ablagerungen von nickelreicherem Magnetkies vorkommen. (Trans. Amer. Ind. Min. Eng. Bridgeport Meeting. Oktober 1894. New-York; Z. Krystall. **26**. 526—27. Refer. Washington.)

Hazard.

A. Leppla, *Die oberpermischen eruptiven Ergufsgesteine im Südostflügel des pfälzischen Sattels.* Die Grenzmelaphyrdecke des oberen Rotliegenden, welche übrigens sowohl im Hangenden wie im Liegenden auch von Tuffen begleitet wird, besteht aus folgenden Gesteinen: 1. Porphyrit (Augitporphyrit). Derselbe scheint den ältesten Ergufs darzustellen und hat eine nicht grofse Verbreitung um den Donnersberg herum. Das Gestein besteht hauptsächlich aus fluidal angeordneten Feldspatleisten, deren hoher Alkaligehalt auf kali- und natronreiche Mischungen schliefsen läfst. — Als Melaphyre betrachtet Vf. ganz allgemein „die an Kieselsäure ärmeren (unter 55°/₀ im Mittel), an zweiwertigen Metallen (alkalischen Erden) reichen" Ergufsgesteine und beschreibt: 2. basaltischen, einsprenglingsreichen Melaphyr. Bei hypokrystallin-porphyrischer Struktur führt dieses im frischen Zustande schwarze Gestein farblose, gestreifte, glasglänzende Feldspäte (Labrador?), Olivin, spärlicheren Augit (gelegentlich rhombisch) als Einsprenglinge, während die nicht vorwiegende Grundmasse aus Feldspatleisten, Augitkörnchen, einem durch Globulite dunklen Glas und fein verteiltem Erz besteht. Vf. vergleicht diesen Typus mit den Naviten Rosenbusch's. Mandelsteinbildung ist in diesem älteren Melaphyr verbreitet. — 3. Diabasische und doleritische Melaphyre sind dunkelgraue bis schwarze Gesteine, die bei körnigem, divergent strahligem Gefüge Olivin und Feldspat idiomorph ausgebildet und Augit als Zwischenklemmungsmasse führen. Im allgemeinen wird die Glasbeimengung nicht beachtet, wenn reichlicher vorhanden aber zur Abtrennung einer doleritischen Modifikation benutzt. — Analysen: 1. Porphyrit aus dem Falkensteiner Thal, 2. Basaltischer, einsprenglingsreicher Melaphyr der Wacht bei Eulenbis, 3. Diabasischer Melaphyr aus dem Steinbruch 100 m nördl. der Kirche von Höringen.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
1.	60,22	Spur	16,96	6,34	0,80	1,05	3,19	5,53	4,32
2.	54,13	Spur	16,17	3,36	4,76	7,48	6,76	2,89	1,63
3.	50,15	0,33	15,02	5,17	5,17	6,90	8,25	2,59	1,33

	H_2O	SO_3	P_2O_5	CO_2	Summe	D.
1.	1,53	0,07	0,44	—	100,45	2,662
2.	2,72	0,16	0,19	—	100,25	2,625
3.	4,08	0,09	0,26	0,32	99,66	2,753.

(Jahrbuch der preufsischen geologischen Landesanstalt für **1893**. 134—57; Jahrb. f. Mineral. **96**. II. 66—69. Ref. Milch.)

Hazard.

S. Bertolio, *Über einige Gesteine der Insel San Pietro bei Sardinien und über die Commendite.* Die Insel S. Pietro, westlich von Sardinien, ist vulkanischer Natur und enthält sehr saure, alkalireiche, fast kalkfreie, an basischen Mineralien arme Gesteine mit viel dihexaëdrischem Quarz und Chalcedon, die zu den Lipariten gehören. Biotit ist selten, in der Mitte der Insel aber finden sich als basische Mineralien Hornblende u. ägirinartiger Augit. Die Liparite mit einem alkalireichen Augit werden als selbständige Gruppe aufgefafst u. nach der Region Le Commende als Commendite bezeichnet. Dieselben enthalten aufserdem noch eine an Arfvedsonit erinnernde Hornblende und Sphärolithe mit negativem Charakter. Aufser den Lipariten findet sich noch ein Dacit und einige denen der Euganeischen Berge nahestehende Trachyte. 1. Liparit von Carloforte (Region Paradiso). 2. Liparitglas desselben Punktes, 3. Commendit (Region di Gioia), 4. Perlit (Region Commende), 5. Trachyt (Capo Rosso).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	K_2O	Na_2O	H_2O (Glühverl.)
1.	79,1	8,2	1,3	1,1	0,9	—	2,2	3,4	3,8
2.	75,1	17,6		Sp.	0,5	—	2,2	4,4	—
3.	80,3	9,2		Sp.	0,6	—	3,9	5,5	—
4.	79,1	8,9	1,9	Sp.	0,7	1,1	3,1	3,9	0,8
5.	71,5	16,9		1,2	0,3	—	2,8	6,5	0,4.

(Boll. Com. Geol. Ital. **25**. 407—21. 1894; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **4**. Fasc. 2. 48—50. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 76—77. Ref. DEECKE.) HAZARD.

J. F. Kemp und **V. F. Marsters**, *Die Trappgänge der Gegend des Champlain-Sees.* Es lassen sich zwei eng vergesellschaftete Grupppen von Gängen paläozoischen Alters unterscheiden: saure Bostonite als ältere und basische Diabase, Camptonite u. Monchiquite als jüngere. Erstere bilden Gänge, Lagergänge u. Laccolithen, letztere bloſs meist vertikal stehende Gänge. Die Bostonite (1.) sind gelbliche, trachytisch struierte, augenscheinlich von Erz und basischen Gemengteilen freie Gesteine mit Einsprenglingen von Orthoklas und Orthoklas oder Anorthoklas in der Grundmasse. — Die Diabase (2.) durchsetzen meist krystalline Schiefer und Magnetitlager, enthalten auſser den gewöhnlichen Gemengteilen zuweilen Biotit, Olivin u. rhombischen Pyroxen u. ähneln den Camptoniten durch hohen Kaligehalt u. Neigung der Augite zu idiomorpher Begrenzung. — Die Monchiquite (3.—5.) enthalten meist Augit u. Hornblende (zwei Generationen) in sehr verschiedenem Verhältnis, nicht mehr sicher erkennbaren Olivin und spärliches, anscheinend durch SS. nicht angreifbares Glas. Olivinfreier Monchiquit (Fourchit) wurde nur in einem Gange beobachtet. In den Analysen fällt das Schwanken des Alkaligehaltes auf, namentlich in 4. die groſse Menge, wo das Gestein fast ganz aus Augit mit wenig Biotit und Serpentin besteht.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverlust	Summe	D.
1.	62,28	19,17	3,39	1,44	Sp.	5,926	5,374	2,33	99,91	2,648
2.	45,46	19,94	15,36	8,32	2,95	3,21	2,12	2,30	99,66	2,945
3.	40,37	17,86	14,45	17,61	1,63	0,83	1,29	4,47	99,39 [1])	—
4.	45,13	18,06	11,88	10,17	1,12	6,06	3,57	3,04	99,35 [2])	—
5.	44,30	7,92	25,38	14,67	1,98	—	—	4,35	98,66	—

[1]) Inkl. 0,38 FeO. [2]) Inkl. 0,32 FeO, dazu kommt 0,39 P_2O_5.

(Bulletin United States Geological Survey **107**. 1893; Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 83 84. Ref. O. MÜGGE.) HAZARD.

W. S. Bayley, *Die eruptiven und sedimentären Gesteine vom Pigeon Point, Minnesota, und ihre Kontakterscheinungen.* Seine frühere Schrift (Jahrb. f. Min. **91**. I. 106) vervollständigt Vf. durch genauere Angaben über das geologische Auftreten, die Struktur, mineralische u. chemische Zus. der von ihm untersuchten Gesteine. Die Landzunge Pigeon Point besteht wesentlich aus Olivingabbro (Zus. 1.), der in einer aus Labradorleisten in ophitischem Gemenge mit diallagartigem Augit bestehenden Grundmasse groſse, basische Feldspäte führt. Olivinfreie Diabase treten diesem Gabbro gegenüber zurück. Zwischen dem letzteren und den metamorphosierten Sedimenten tritt ein rotes Gestein auf, welches zum Teil körnig (in kleinen Drusen Quarz u. Orthoklas, mikroskopisch anorthoklasähnlicher Feldspat, umgeben von trübem, stark gerötetem Feldspat, schriftgranitisch u. granophyrisch mit Quarz verwachsen [Zus. 2.]), zum Teil porphyrisch als Quarzkeratophyr (Zus. 3.), mit schöner, granophyrischer u. sphärolithischer Struktur entwickelt ist. Der erstere Typus geht bis auf einen ge-

ringen Gehalt an rotem Feldspat und Quarz ganz allmählich in den Gabbr
der letztere ist durch reichliche Gabbroeinschlüsse dunkel gefärbt. An kl
Gesteinen sind graue, schwarze u. rötliche Quarzite, dünne Lagen kieseligen Sc
sowie Konglomerate mit Quarzit- und Granitgeröllen vorhanden. Dieselben
namentlich nach dem roten Gestein zu stark metamorphosiert, so dafs sie sch
nach knotenführenden Zonen in leuchtend roter, glasig glänzender, dichter G
masse leuchtend grüne Flecken aufweisen. Die wohl nicht genügend begr
Meinung des Vfs. geht dahin, dafs in mehr oder minder beträchtlicher Tie
zunächst das Gabbromagma mit sedimentären Massen mischte, und dafs d
Gestein das Prod. dieser ersten Kontaktmetamorphose ist, welche teilweise b
völligen Zusammenschmelzen der Massen führte. Die so gebildeten Gesteine
dann, vielfach in die anstehenden Sedimente injiziert, metamorphosierend auf
ein. In den Analysen, von denen hier nur die des dunklen, unveränderten Q
(Zus. 4.), des wenigst veränderten Quarzits (Zus. 5.), der leuchtend roten Grun
direkt am Kontakt (Zus. 6.) und ihrer Flecken (Zus. 7.) angeführt seien, fin
Deutung kaum eine Stütze.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	BaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5
1.	49,88	1,19	18,55	2,06	8,37	0,09	9,70	0,02	5,77	0,68	2,59	0,16
2.	72,42	0,40	13,04	0,68	2,49	0,09	0,66	0,15	0,58	4,97	3,44	0,20
3.	74,00	0,34	12,04	0,78	2,61	0,05	0,85	0,12	0,42	4,33	3,47	0,06
4.	74,22	0,16	10,61	7,45	0,85	—	0,56	—	1,48	1,08	2,12	—
5.	71,00	0,44	12,88	6,69	0,65	Sp.	0,21	—	1,68	2,95	1,43	—
6.	76,57	0,42	9,21	1,67	3,94	0,05	0,73	—	1,51	1,02	3,07	Sp.
7.	77,70	0,30	7,67	3,55	3,29	0,04	0,26	—	1,83	1,04	1,96	—

(Bulletin United States Geological Survey **109**. 1893; Jahrb. f. Mineral. 18
85—89. Ref. Mügge.) Haz

L. van Werweke, *Vorkommen, Gewinnung und Entstehung des Erd Unter-Elsafs.* Bei Pechelbronn nahe Wörth wurde schon längst das Erdöl aus
Quelle durch Schöpfen gewonnen und als Beleuchtungs- u. Schmiermittel ver
Diese Gewinnung wird bereits 1498 als eine von Alters her geübte erwähnt
Bohrversuche von 1742 wiesen das Erdöl als in tertiären Sandschichten sich
nach, doch kam der Bergbau 1888 zum Erliegen. In neuerer Zeit ist man
mit Energie an die Bohrversuche gegangen, die ganze Gegend zwischen Weif
Wörth, Hagenau, Buchsweiler, Zabern, nördlich von Strafsburg ist verliehen,
bei Pechelbronn sind über 500 Bohrlöcher niedergestofsen und haben das Öl
335 m Tiefe nachgewiesen. 23 Spring u. eine zu Heizungszwecken ausgenutzte
quelle sind im Tertiär aufgefunden, während in der Trias und im Jura bisher
tive Resultate erzielt wurden. Das gewonnene Prod. deckt 1,3°/₀ des deutsch
darfes, während 50000 Tonnen aus Rufsland u. 250000 aus Amerika kommen.
Ertrag hob sich von 6532 Tonnen im Wert von 463,183 Mark im Jahre 18
15632 Tonnen im Wert von 636,570 Mark im Jahre 1894. Bei Lobsann w
3096 Tonnen Asphalterz gefördert. Bezüglich der Entstehung ist Vf. der M
dafs das Öl in den Tertiärschichten entstanden, nicht auf Verwerfungsspalten
Tiefe emporgestiegen ist. (Zeitschrift für praktische Geologie **95**. 97. und
Naturw. Rundsch. **11**. 384. [27/7.*] Ref. Branco.) Haz

W. C. Knigt und **E. E. Slosson**, *Das Petroleum vom Salt Creek, Wy*
Da das ölführende Gebiet noch keine hinreichend bequeme Verbindung mit
siedelten Distrikten hat, ist seine Ausbeutung bisher noch nicht mit voller E
in Angriff genommen worden. Die ersten sicheren Nachrichten über das Vor
nis datieren etwa aus dem Jahre 1880. Geologisch gehören die eine Antiklin

denden Ölsande der Kreideformation an, doch ist auch in der Trias und dem Carbon Öl erbohrt. Was das Bohren anlangt, so ist es für die amerikanischen Verhältnisse bezeichnend, daſs eine Tiefe von 1125 Fuſs in 36 12-Stundenschichten erreicht wurde. Das in Begleitung des Öles auftretende W. ist reich an Natriumsulfat. Gefördert wurden 1894 2300 Barrels, 1895 7019 Barrels u. für 1896 schätzt Vf. die Produktion auf ca. 20 000 Barrels. Wegen der Tabellen für die Entzündungstemperatur etc. der verschiedenen Destillationsprodd., welche augenscheinlich sehr sorgfältig ausgeführt sind, muſs auf das Original verwiesen werden. (School of Mines. University of Wyoming. Petroleum Series. Bulletin Nr. 1. 47 SS. Juni 1896.) HAZARD.

A. Gawalowski, *Die neue Bitterquelle bei Scharatitz nächst Austerlitz in Mähren.* Dieses neue Bitterwasser, genannt „Mährisches Bitterwasser Šaratica“, ist von einem sehr bedeutenden Gehalt an wirksamen Salzen, wie aus den Analysen seiner stärksten Quelle (Nr. 1) und der schwächeren Quellen Nr. 2—4 hervorgeht (auf 1 l bezogen):

	Nr. 1	Nr. 2—4		Nr. 1	Nr. 2—4
Na_2SO_4	29,399	11,361	$SrSO_4$	0,026	Spuren
$MgSO_4$	28,002	24,914	Li_2SO_4	0,024	Spuren
$CaSO_4$	0,896	0,841	SiO_2	0,010	0,010
NaCl	0,144	0,144	Organische Stoffe .	0,018	0,010
$MgCO_3$	0,117	0,127	CO_2	Spuren	Spuren

(Pharm. Post **29**. 289—91. 5/7. Brünn.) v. SODEN.

Gredilla y Gauna, *Meteorit von Madrid am 10. Februar 1896.* An der Zus. dieses Meteoriten nehmen sowohl Erze (Schreibersit, Ivoilit, Chromit), wie Silikate Teil. Unter den letzteren waltet der Olivin vor, während Enstatit, Augit und Oligoklas nur spärlich zugegen sind. Vf. stellt für dieses Vorkommnis, dessen Chondren hauptsächlich aus Olivin bestehen, eine neue Gruppe auf und bezeichnet dieselbe als die der „Madridite“. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1559—60. [29/6.*].) HAZARD.

O. Vogel, *Meteoreisen und seine Beziehungen zum künstlichen Eisen.* An der Hand von COHEN's Meteoritenkunde entwirft der Vf. ein Bild des gegenwärtigen Standes der Meteoreisenforschung u. weist namentlich auf die Beziehungen zwischen dem gediegenen „natürlichen“ Eisen u. dem aus Erzen geschmolzenen „künstlichen“ hin. Während sich das erstere vom letzteren durch chemische Zus., Struktur, Gestalt und Beschaffenheit der Oberfläche leicht unterscheiden läſst, hält die Trennung von dem auch noch vorhandenen gediegenen terrestrischen Eisen schwer. Das Meteoreisen ist nicht chemisch rein, seine Beimengungen seien im Folgenden kurz charakterisiert. Nickel findet sich in wechselnden Mengen (6%, selten mehr als 11—20%) wohl in sämtlichen Meteoreisen, so daſs man bei nickelfreiem Eisen am meteorischen Ursprung zu zweifeln berechtigt ist. Der Nickelgehalt des terrestrischen Eisens ist meist erheblich niedriger (1/4—4%) oder wesentlich höher (bis 68%). Im allgemeinen wächst beim Meteoreisen mit steigendem Ni-Gehalt (wie beim künstlichen Nickelstahl) die Helligkeit der Farbe, Politurfähigkeit u. D., letztere jedoch nicht in dem gewöhnlich angegebenen Grade. Die sehr abweichenden Angaben über Härte, Dehn- u. Schweiſsbarkeit erklärt Vf. nicht mit dem Ni-Gehalt, sondern namentlich durch P- und S-Beimengungen, welche durch die Analyse nachgewiesen wurden. Manche Meteoreisen sind permanent magnetisierbar, andere gar nicht, wieder andere stehen in der Mitte. Es scheint, als ob starke künstliche oder auch natürliche Erhitzung die Magnetisierbarkeit vermindere, bezw. aufhebe, und als ob namentlich langsame Abkühlung in dieser Richtung schädlich wirke, während Struktur und chemische Zus. ohne Einfluſs sind. Im künstlichen Nickeleisen nahm der permanente Magnetismus mit dem Ni-

Gehalt ab, während für temporären Magnetismus Glühen und Abkühlen keine Änderung bewirkte. Meteoreisen ist l. in den gewöhnlichen SS. (auch bei gewöhnlicher Temperatur), Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferchloridchlorammonium, Quecksilberchlorid, Quecksilberammoniumchlorid, Bromw., Jodkalium mit Jod. Es wird von Flufss. angegriffen, von schmelzenden Alkalien nicht. Passive Meteoreisen reduzieren Kupfersulfatlsg. nicht, aktive werden zum Teil durch Eintauchen in rauch. Salpeters. für einige Zeit passiv. Nickelreiche terrestrische Eisen sind passiv, eine künstliche Nickeleisenlegierung erwies sich als aktiv. Mit dem Ni-Gehalt wächst beim Meteoreisen wie beim Stahl die Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien, bei letzterem auch die gegen Lösungsmittel. Bis auf die Bildung einer Brandrinde scheint weder die natürliche, noch die künstliche Erhitzung das Gefüge im Innern des Meteoreisens zu ändern, nur ein Stück wurde körnig. Die namentlich im Tiefseeschlamm gefundenen winzigen Eisenkügelchen vergleicht Vf. mit solchen, die er beim Bessemern u. über der Abstichrinne des Martinofens auffing. — Kobalt ist wohl stets im Meteoreisen zugegen ($^1/_2$ bis reichlich 2,5%), steht aber wohl in keiner Beziehung zum Ni-Gehalt. Künstliche Kobalteisenlegierungen haben nach Berthier dieselben Eigenschaften, wie solche von Fe und Ni, Billings fand Flufseisen mit 0,33% Co kalt weich und zäh, warm etwas rotbrüchig. — Kupfer dürfte regelmäfsig vorhanden sein (0,006—0,026%). — Chrom findet sich als verworren krystallinischer, schwarzer Daubréelith in 0,2 bis 0,6 mm dicken Platten (0,01—0,03%) oder als sehr spröder, durch Kaliumnatriumcarbonat vollständig aufschliefsbarer Chromit. — Von sonstigen Metallen sind nachgewiesen Mangan, Arsen, Titan, Vanadin, Zink, Palladium, Antimon und Blei. — Kohlenstoff ist im Meteor- ebenso wie im künstlichen Eisen in vier Formen vorhanden, nämlich als Graphit, gebunden, graphitische Temperkohle und Carbidkohle. Der Graphitgehalt schwankt zwischen 0,03 und 1,170% und dürfte dadurch zu erklären sein, dafs sich Kohlenstoff im geschmolzenen Eisen löste und beim Erkalten ausschied. Verschiedene Umstände, namentlich das Fehlen des Siliciums, scheinen dem Vf. dafür zu sprechen, dafs die Graphitausscheidungen erst durch nachträgliches Erhitzen, wenn auch vielleicht bereits beim Passieren der Erdatmosphäre, sich gebildet haben, hat man doch auch den Gehalt an Graphit im künstlichen Eisen durch längeres Erhitzen von 1,26 auf 3,04% gesteigert. Die Anwesenheit von Diamant im Meteoreisen kann als sichergestellt gelten, entsprechend sind aber auch aus Gewehrlaufstahl u. aus Eisen eines Hochofenherdes krystallisierte Partikelchen mit allen physikalischen und optischen Eigenschaften des Diamantes isoliert worden. Die graphitische Temperkohle des künstlichen Eisens entspricht derjenigen, welche beim Auflösen des Meteoreisens in verd. HCl nicht als Kohlenwasserstoff entweicht, sondern erst bei starkem Glühen im Platintiegel verbrennt (amorphe Kohle älterer Autoren). Es wurden davon nachgewiesen 0,007—0,0935%. Gebunden tritt der Kohlenstoff auf als Härtungskohle (0,02—0,164%) u. als Cohenit, $(Fe,Ni,Co)_3C$, der in bald säulenförmigen, bald tafeligen, kräftig glänzenden, zinnweifsen, wahrscheinlich regulären, ungleichmäfsig verteilten Krystallen mit Härte 5,5—6 und D. 7,227—7,244 vorhanden ist und sich durch stark verd. HCl isolieren läfst. Derselbe entspricht der „gewöhnlichen Carbidkohle“ des künstlichen Eisens, welche nach dessen Auflösen in verd. k. HCl zurückbleibt.

Die Zus. und Art des Auftretens dieser letzteren bringen den Vf. zu der Vermutung, dafs der Cohenit erst in nachträglich absichtlich oder zufällig erhitztem Meteoreisen zur Abscheidung gelangt ist. Nach dem jetzigen Stand der Forschungen ist sowohl im Meteor- wie im künstlichen Eisen der Kohlenstoff ebensowohl mechanisch beigemengt wie chemisch gebunden vorhanden, und zwar ist l. in k. HCl die Härtungskohle, in h. die Carbidkohle, in HCl unl. und schwer verbrennbar der Graphit, leicht verbrennbar die Temperkohle. — Phosphor ist als Phosphornickeleisen (Schreibersit, bezw. Rhabdit) vorhanden $(Fe,Ni,Co)_3P$. Diese Verbb. entsprechen dem

Phosphid (Fe_3P) des künstlichen Eisens. — Schwefel erscheint ungemein häu einfach Schwefeleisen (FeS, Troilit, Reichenbach'sche Lamellen) und entsprich solches ganz dem Schwefeleisen des künstlichen Fe. — Silicium ließ sich nur s selten konstatieren (Siliciumeisen), dagegen finden sich nicht selten Silikat- u. Quarz körner als Einschlüsse. — Chlor, falls überhaupt primär, ist als Eisen-, bezw. Nickelchlorür sowohl in verschiedenen Eisenmeteoriten wie in Gußeisensorten und im terrestrischen Eisen von Ovifak aufgefunden worden. — Gase schwanken zwischen 0,97 u. 47,13 Vol., namentlich ist H und Kohlenoxyd reichlich vorhanden, daneben N, CO_2 und Sumpfgas. Sowohl für das Meteor- wie das künstliche Eisen kann als sicher gelten, daß organische Verbb., etwa ähnlich den fossilen Kohlenwasserstoffen, in ihnen enthalten sind. — Was die Unterscheidung des Meteor- vom künstlichen Eisen anlangt, so ist ersteres stets mit einer Brandrinde bedeckt, besitzt eine durchlaufende Struktur, vermöge deren es als einziges Individuum erscheint, und weist, auf polierten Flächen geätzt, die WIDMANNSTÄTTEN'schen Figuren auf. Im ganzen kennt man etwa 182,200 kg Meteoreisen. — Im allgemeinen sind nach alledem im Meteor- wie im künstlichen Eisen dieselben Beimengungen enthalten. Ersteres ist als Nickeleisen aufzufassen, in dem sich zunächst der Kohlenstoff, dann der Phosphor, endlich der Schwefel abgeschieden hat, und zwar ist es nicht unwahrscheinlich, daß sich die betreffenden Verbb. teilweise ungemein rasch gebildet haben. (Stahl und Eisen **16**. 442—48. 491—96. 536—40). HAZARD.

E. Cohen, *Meteoritenstudien. III.* Die Abhandlung beschäftigt sich mit dem Rhabdit [G. ROSE], Partschit [SHEPARD]). Die nach keiner Richtung 1 mm Größe erreichenden Nädelchen sind chemisch identisch mit dem Schreibersit [$(Fe,Ni,Co)_3P$], von demselben also lediglich durch die Nadelform verschieden. Gewöhnlich kommen beide Typen des Phosphornickeleisens neben einander vor. Der Umriß der Prismenzone ist tetragonal. — Chromeisen u. Silikatkörner finden sich in allen Meteoreisen. Ungebundener Kohlenstoff ist spärlich vorhanden. Gegen SS. sind die verschiedenen Eisen von außerordentlich differierender Widerstandsfähigkeit. — Analysen: 1. Meteoreisen von Seeläsgen, 2. von Bolson de Mapimi, 3. Sancha Estate, N. Coahuila, Mexiko, 4. Hex River Mounts, Capland; 5. Schwetz an der Weichsel, 6. Rasgata, 7. Lime Creek, Alabama; 1a.—4a. geben die chemische Zus. der aus den vier ersten Eisensorten isolierten Rhabditnädelchen. Der blättchenförmige Schreibersit von IV. hatte die Zus. 4aa. Von 1., 2., 3., 6., 7. hatte der in verd. Salzsäure l. Teil die Zus. 1b., resp. 2b. etc.

	Nickeleisen	Phosphornickeleisen	Kohle	Chromit	Daubréelith	Taenit	Zackige Stücke	Rückstand
1.	98,76	1,21	0,01	0,01	0,01	—	—	—
2.	98,344	1,615	0,011	0,003	0,027	—	—	—
3.	98,49	1,49	0,02 (Kohle + Chromit)		—	—	—	—
4.	97,99	1,97	0,02	0,02 (Chromit + Daubréelith)		—	—	—
5.	98,55	0,17	0,01	0,02	—	0,89	0,36	—
6.	97,10	1,73	0,07	0,03	—	0,15	0,56	0,36
7.	96,96	2,91	0,01	0,09	0,03	—	—	—

	Fe	Ni	Co	Cu	Cr	P	S. ber.	Rückstand
1a.	49,06	35,48	0,45	—	0,48	13,35	0,58	0,63
2a.	51,60	30,89	0,70	—	0,78	14,63	—	0,96
3a.	55,01	28,63	0,60	—	0,43 (Chromit)	15,24	0,28 C	—

	Fe	Ni	Co	Cu	Cr	P	S. ber.
4a.	55,54	26,73	0,46	—	0,25 (+ 0,53 Chromit)	15,10	0,30
4aa.	61,46	21,31	0,34	—	0,32 (+ 0,25 Chromit)	15,20	0,39
1b.	92,23	7,24	0,47	0,02	—	0,04	—
2b.	94,22	5,17	0,54	0,01	—	0,06	—
3b.	92,47	6,68	0,53	0,0148	—	0,0469	—
6b.	92,29	5,50	0,84	0,02	—	0,15	—
7b.	93,86	4,97	0,76	0,01	—	0,16	—

(Annalen des k. k. Hofmuseums **9**. 97—118. 1894; Jahrb. f. Mineral. 1896. II. bis 43. Ref. G. Linck.) Haza

Analytische Chemie.

Crismer, *Resazurin als Indikator.* Resazurin (Diazoresorcin) verhält sich Alkalien und SS. wie Lackmus, liefert aber lebhaftere u. schönere Färbungen. Lsgg. sind haltbar. Es ist ein vorzüglicher Indikator für Borax bei der Titer von Säuren. — Darstellung. Man l. 10 g Resorcin in absol. Ä., fügt 10 HNO_3 hinzu und läfst das Gemisch 24 oder 48 Stdn. stehen. Es scheidet sich azurin kryst. ab, das gewaschen und getrocknet wird. Zum Gebrauche löst man in 8 ccm $^1/_2$ N.-NH_3-Lsg. auf und verd. auf 5 l. 2 Tropfen dieser Lsg. genügen Indikator für 2—300 ccm Fl. (Rev. intern. falsific. **9**. 126—27.) Hefelman

Ferdinand Ranwez, *Anwendung der Röntgen'schen Strahlen bei analyt. Untersuchungen pflanzlicher Stoffe.* Reiner Safran zeigte auf dem Photogramm undeutliche Schatten, solche Proben, die 20—30% Asche lieferten, gaben sich der photographischen Platte sehr scharf als mit $BaSO_4$ verfälscht zu erkennen. (intern. falsific. **9**. 117.) Hefelman

Fr. Raspe, *Über die Angabe der Mineralwasseranalysen in Form von* Der Vf. tritt mit vollem Rechte dafür ein, die Ergebnisse der Mineralwasseranal. nicht, wie bisher üblich, in Form von Salzen anzugeben, sondern in Form von Die Zusammenfassung der elektronegativen u. elektropositiven Bestandteile zu ist ganz willkürlich, und auch bei Einhaltung bestimmter Normen für die Bi von Basen und Säuren an einander können in einzelnen Fällen Unsicherheiten treten, abgesehen davon, dafs solche Normen eben auch willkürlich sind. Die rechnung auf Salze wird bei Angabe der Bestandteile als Ionen einfacher, als Angabe als wasserfreie Metalloxyde und Säureanhydride, weil dabei nicht für Halogene eine äquivalente Menge Sauerstoff in Abzug gebracht zu werden bra Für eine Reihe bekannter Mineralwässer werden aus den in der Litteratur vorlieg den Analysen die Bestandteile in Ionen umgerechnet angegeben. Eisen wird zwei- und als dreiwertiges Element angeführt, für das Aluminium wird eine valente Menge Sauerstoff, für den als freier Schwefelwasserstoff vorhandenen Sch die äquivalente Menge Wasserstoff besonders mitgeteilt. Borsäure wird als BO_2 rechnet, die Kohlensäure der Dicarbonate als H_2CO_3. (Es wäre richtiger, die Ko säure der Dicarbonate als HCO_3-Ionen zu berechnen. D. Ref.) (Ztschr. f. d. Kohlens.-Industrie **1896**. Heft 7—14. Sep. v. Vf.) Bodländer

Hanns Frhr. von Jüptner, *Titerstellung von Permanganat.* Vf. besch Lunge's Methode mit H_2O_2 in dessen Universal-Gasvolumeter (**90**. I. 745—49) empfiehlt dieselbe angelegentlichst. Gedachtes Verfahren bietet gegenüber den

üblichen Verff. vor allem den großen Vorteil, gänzlich unabhängig zu sein von der Reinheit der Ursubstanz; weiterhin ist die Ausführung so rasch u. einfach, daß das Verf. mindestens dem mit MOHR'schem Salz gleichkommt oder dieses gar übertrifft. (Österr. Z. Berg-Hütt. **44**. 371—73. Neuberg. Lab. d. österr. alpin. Montangesellsch.)
HEFELMANN.

I. K. Phelps, *Jodometrische Methode zur Bestimmung der Kohlensäure.* Die früher (**95**. II. 577) angegebene Methode zur Bestimmung der CO_2 lief darauf hinaus, daß mittels letzterer aus Bariumhydroxyd Carbonat ausgefällt und dieses in Sulfat übergeführt wurde. Hierbei war die schwere Filtrierbarkeit hinderlich. Um dieselbe zu umgehen, bringt Vf. die Kohlens. in eine teilweise mit Bariumhydroxyd gefüllte Flasche, in der keine Kohlensäure aus der Atmosphäre sein darf, führt den Hydroxydüberschuß in der Siedehitze in Jodid und Jodat über u. titriert den Jodüberschuß mit arseniger Säure. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **2**. 70—74. 14/7. Yale University. Kent. Chemical Laboratory.)
HAZARD.

A. Bellocq, *Bestimmung der Borsäure.* Vf. teilt das von ihm seit 10 Jahren bei der Analyse der Schwefelwässer von d'Eaux Chaudes angewendete Verf. mit, das auf der Löslichkeit der H_3BO_3 in Ä. beruht. 100 ccm Ä. l. 0,08 g H_3BO_3. Das entschwefelte W. wurde alk. gemacht und zur Trockne eingedampft, der Rückstand bei Rotglut calciniert, mit HCl aufgenommen und bei mäßiger Hitze die überschüssige HCl völlig verjagt. Die fein gepulverte M. wird darauf in einen mit Ä. gefüllten Scheidetrichter gegeben, dessen unteres inneres Ende mit einem Wattepfropf verschlossen war. Nach 12 Stdn. Stehen, währenddessen von Zeit zu Zeit gut umgeschüttelt wurde, läßt man den Äther in eine Schale ab und stellt diese in einen Schwefelsäureexsikkator, der einen Abzug der Ätherdämpfe gestattet. Der Verdunstungsrückstand kann als H_3BO_3 charakterisiert u. gewogen werden. Zur Prüfung des Ä. auf H_3BO_3 kann man NH_3-Dämpfe in eine kleine Probe einleiten. Bei Ggw. von H_3BO_3 wird der Ä. sofort milchig getrübt u. setzt nach 1 Stde. NH_4-Borat ab. (Rev. intern. falsific. **9**. 119—20.)
HEFELMANN.

Josef van der Plancken, *Nachweis von Alaun in Mehl und Brot.* Die Campecheholztinkturprobe gelingt nur bei frischem Mehl, versagt dagegen bei altem Mehl und gesäuertem Brot. — Man nimmt 10—20 g Mehl oder Brotpulver, bereitet daraus mit W. einen Teig, setzt eine hinreichende Menge Na_2CO_3-freies NaCl hinzu, darauf 10 Tropfen frische Blauholztinktur und 5 g $CaCO_3$. Nach gutem Verreiben der M. bringt man dieselbe in einen graduierten Cylinder und füllt mit W. auf 100 ccm auf. Nach wenigen Augenblicken hat sich ein Nd. gebildet, und die darüber stehende Fl. zeigt bei Ggw. von Alaun eine bläulichgraue Farbe, bei Abwesenheit von Alaun dagegen ist die Fl. rotviolett gefärbt. Die Rk. ist noch empfindlich bei Gegenwart von 1 g Alaun pro 1 kg. (Ann. de Pharm. de Louvani **1896**. Mai; Rev. intern. falsific. **9**. 119.)
HEFELMANN.

H. Brearley, *Die Bestimmung des Nickels im Stahl etc.* Auch bei Ggw. eines ziemlich großen Überschusses von freier Salzs. oder Essigs. kann man in der Hitze das Eisen vollständig durch Ammoniumacetat ausfällen, u. es gelingt dann bei der ersten Fällung, einen von Nickel vollständig freien Nd. zu erhalten. Zur Nickelbestimmung im Stahl l. man 1 g Stahl in 20 ccm Salpeters. (D. 1,20), kühlt, setzt Ammoniak hinzu, bis eben ein schwacher Nd. entsteht, und darauf Salzs., bis der Nd. verschwindet. Darauf setzt man 70 ccm konz. Essigs. zu, etwa 950 ccm W. u. 50—70 ccm Ammoniumacetatlsg. und kocht. Man füllt auf 1000 ccm auf u. filtriert schnell 500 ccm ab. Das Filtrat muß noch siedend heiß sein, weil sonst der Nd. teilweise in Lsg. geht. Das Filtrat wird gekühlt, mit NH_3 deutlich alk. gemacht u. mit Cyankalium unter Anwendung von Jodkalium und Silbernitrat titriert. Das

Mangan bleibt beim Nickel und stört dessen Titration nicht. Chromhydroxyd aus dem Filtrat vom Eisenhydroxyd durch Neutralisation und halbstündiges Ko entfernt werden; seine Ggw. in der Lsg. erschwert die Erkennung der Endrk. Titrieren. Kupfer wird aus dem eisenfreien Filtrat durch schweflige S. und Rh kalium als Rhodanür gefällt, und das Filtrat wird mit Cyankalium titriert. (C News **74**. 16—17. 10/7. Sheffield.) Bodländ

H. Paul und **J. Cownley**, *Nachweis des Kupfers in Pflanzen.* Vff. sind dem Gange Vedrödi's (**96**. II. 100) nicht einverstanden, da hierbei eventuell andere Stoffe als Cu gewogen werden können. Man verbrennt 100 g Substanz in Pt-Schale, zieht die Asche mit konz. HCl aus u. filtriert. Der Rückstand auf Filter wird in einigen Tropfen HNO_3 gel., getrocknet, verbrannt und mit HCl handelt. Die vereinigten HCl-Lsgg. werden auf 30—40 ccm eingeengt, Cu da durch Zn niedergeschlagen, das gefällte Cu in HNO_3 gel. und in ammoniakal. kolorimetrisch bestimmt. In Austern fanden Vff. 0,180—0,303 g Cu pro Kilogr in Kakao 0,029—0,058 g Cu und in Erbsenkonserven 0,054—0,144 g pro Kilogr (Rev. intern. falsific. **9**. 123.) Hefelmann

Siegmund Charas, *Über Kremel's Benzoinreaktion zur Unterscheidung ätherischen Bittermandel- und Kirschlorbeeröles.* Nach Kremel (Kommentar österreichischen Pharmakopöe) soll Bittermandelöl beim Kochen mit alkoh. K Benzoin geben, Kirschlorbeeröl dagegen nicht. Das ist nicht richtig. Die Benz bildung, welche bekanntlich durch Einw. von KCy auf Benzaldehyd hervorgeb wird, geben beide Öle infolge ihres Blausäuregehaltes, und zwar steht die M des gebildeten Benzoins mit dem Blausäuregehalt der Öle im Zusammenhang. mit wenig HCN geben keine Benzoinrk. (Z. Österr. Apoth.-V. **34**. 549—52. Czernowitz. Chem. Univ.-Lab.) v. Soden

A. Jorissen und **Eug. Hairs**, *Prüfung des Leberthrans.* D^{15}. 0,920—0, Refraktometerzahl bei 25° 82—76. Pflanzenöle zeigen niedrigere Refrakt Fischöle im Mittel 78, so dafs durch das Refraktometer nur gröfsere Zusätze Baumwollsamenöl etc. angezeigt werden. Die Köttsdorfer'sche, Meissl'sche Hehner'sche Zahl, sowie F. der Fetts. sind für die Reinheitsprüfung von untergeordne Werte. Recht empfindlich ist die Maumené'sche H_2SO_4-Erhitzungsprobe. Oper man mit 15 ccm Öl und 5 ccm H_2SO_4 von 63° Bé., so liefert reines Öl einen hitzungsgrad von 93—114°, verdächtiges oder verfälschtes Öl 81—85°. — Fris Leberthran mit der Jodzahl 165 gab nach vier Monaten eine solche von 156; and reine Proben ergaben Werte zwischen 140 und 154,6, verfälschtes dagegen 122,2 Leberthran der Pharm. Belg. lieferte eine kritische Lösungstemperatur von 120° 0,4° Säure. — Die Violettfärbung beim Versetzen der CS_2-Leberthranlsg. H_2SO_4 tritt bei nur wenige Monate alten Proben sehr schwach auf; verdächt Proben werden entweder gar nicht oder indigblau gefärbt. Versetzt man 10 Trop Leberthran im Uhrglase mit 3 Tropfen rauchender HNO_3, so erhält man eine feu rote Färbung, welche nach und nach in Gelb übergeht; verdächtige Proben ge Blaufärbung, die in Grün übergeht. Allen's, Welmans' u. Becchi's Proben s bei Leberthran nicht zum sicheren Nachweis von Baumwollsamenöl geeignet. Re Leberthran scheidet zwar bei 0° Flocken fester Glyceride ab, bleibt aber noch flü (Rev. intern. falsific. **9**. 120—22.) Hefelmann.

Paul Cornette, *Nachweis von Harzöl in fetten Ölen.* Der Nachweis grün sich darauf, dafs die Na-Salze der Fetts. in gesättigter NaCl-Lsg. unl. sind, währ sich Alkaliresinate darin völlig auflösen. Man verseift 10 g mit NaOH-Lsg., löst Seife in h. W. und setzt nach dem Erkalten überschüssiges festes NaCl zu. filtriert von der ausgesalzenen Seife kalt ab und wäscht mit NaCl-Lsg. aus. D

Filtrat sei klar. Auf Zusatz von überschüssiger H_2SO_4 fallen die etwa vorhandenen Harzss. aus. (Rev. intern. falsific. **9.** 122—23.) HEFELMANN.

W. Karsch, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach der Methode von Leffmann-Beam.* Bei Bestimmung der REICHERT-MEISSL'schen Zahl verseift man die Fette gewöhnlich mit alkoh. KOH-Lsg. Wenn auch nach WOLLNY's Modifikation der REICHERT-MEISSL'schen Methode übereinstimmende Werte erlangt werden, so ist die Ausführung doch sehr subtil, u. es hält namentlich schwer, den A. nach der Verseifung in der vorgeschriebenen Weise völlig aus der Seife zu verjagen. Öffnet man jedoch, entgegen der Vorschrift, den Kolben, so wird die Möglichkeit der CO_2-Absorption gröfser. Aus demselben Grunde findet man nach SENDTNER's Verf., wo der A. durch Einblasen von Luft entfernt wird (**89.** I. 283), stets zu hohe Resultate. Endlich erfordert die Verseifung mit alkoh. KOH-Lsg. einen grofsen Zeitaufwand. Nach den Erfahrungen O. VIETH's ist LEFFMANN-BEAM's Verseifung mit Glycerinnatron von allen diesen Übeln frei (**91.** II. 509; **92.** I. 831). Jedes Butterfett wurde zweimal nach LEFFMANN-BEAM's u. ebenso nach WOLLNY's Verf. untersucht. Es ergaben sich zwischen beiden Verff. Differenzen vom Minimum 0,11 bis zum Maximum 1,43 ccm, im Durchschnitt sämtlicher Resultate 0,50 ccm. Je genauer WOLLNY's Vorschriften innegehalten wurden, um so mehr näherten sich die Resultate denen nach der Glycerinnatronmethode. Da WOLLNY's Zahlen ausnahmslos höher ausfielen, als die nach LEFFMANN-BEAM, so sind erstere Resultate wahrscheinlich durch CO_2-Absorption ungünstig beeinflufst worden. Parallelverss. nach WOLLNY lieferten Differenzen von 0,10—0,77 ccm, Parallelbestimmungen nach LEFFMANN-BEAM dagegen ergaben nur Abweichungen von höchstens 0,10 ccm. — Wurden zu der entwässerten Glycerinseifenlsg. statt 135 ccm nur 115 ccm CO_2-freies W. gefügt, so erforderte das Destillat um mehr als 1 ccm höhere Resultate. Bei dieser gröfseren Konzentration beginnt die Fl. am Schlusse der Destillation stark zu stofsen. — Butterfette der Hamelner Molkerei, von Oktober 1895 bis jetzt, lieferten nach LEFFMANN-BEAM's Verfahren REICHERT-MEISSL'sche Zahlen von 26,53—30,82. (Chem.-Ztg. **20.** 607—8. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) HEFELMANN.

L. Magnier de la Source, *Bestimmung der freien Weinsäure im Wein.* (Vgl. **96.** I. 132.) Um die freie Weins. als Weinstein abzuscheiden, ist es unbedingt erforderlich, anstatt K-Acetat KCl oder KBr zu verwenden, da, wie Vf. früher (l. cit.) gezeigt hat, konz. K-Acetatlsg. auch bei Ggw. von viel A. K-Ditartrat in Lsg. hält. (Ann. de Chim. Anal.; Rev. intern. falsific. **9.** 115—16.) HEFELMANN.

Georges, *Über die Eiweifsbestimmung im Harn.* Die Kochprobe wird nur dann befriedigende Resultate liefern, wenn ein Urin nicht zu stark verdünnt ist, d. h. einen genügend hohen Gehalt an Salzen besitzt. Vf. verfährt bei der Eiweifsbestimmung in der Weise, dafs er zu 50 ccm Urin 10 ccm einer gesättigten $MgSO_4$-Lsg. hinzusetzt, bis zum Aufkochen bringt und dann einige Tropfen Essigsäure zusetzt. Das Koagulum mufs so lange ausgewaschen werden, bis Bariumchlorid keine Sulfatrk. mehr angiebt. Für $MgSO_4$ läfst sich $BaCl_2$ und $CaCl_2$ verwenden, letzteres ist empfehlenswerter, als das erstere, da die Mitfällung anderer Verbb. dadurch vermieden wird. (J. Pharm. Chim. [6.] **4.** 108—10. 1/8.) PROSKAUER.

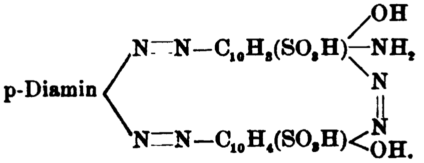
H. Beckurts, *Über die Bestimmung des Hydrastins und Berberins im Extractum Hydrastis canadensis.* Auf Veranlassung des Vf. hat **W. Schultze** folgendes Verf. zur Hydrastinbestimmung ausgearbeitet, welches sehr zuverlässige Resultate giebt: 10 ccm Ext. Hydrastis fluid. werden mit 20 ccm Bleiessig versetzt und mit W. auf 100 ccm verd. 50 ccm des Filtrates werden mit verd. H_2SO_4 ausgefällt und wieder auf 100 ccm verd. Von dieser Mischung werden 50 ccm (= 2,5 ccm Extr.) abfiltriert und auf dem Wasserbade zur Verjagung des A. erwärmt. Der mit wss. NH_3 alk.

gemachte Rückstand wird dreimal mit je 20 ccm Ä. ausgeschüttelt, Ä. abdestilliert, der Rückstand einige Male mit kleinen Mengen Ä. gel. u. unter Einblasen von Luft abgedampft, um alles NH_3 zu entfernen. Der so behandelte Rückstand wird mit 5 ccm $^1/_{10}$N.-HCl gel. und die überschüssige Säure nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade mit $^1/_{100}$N.-Alkali (Indikator Kochenille) zurücktitriert. Durch Subtraktion der verbrauchten $^1/_{100}$N.-Alkalilsg. von 50 erfährt man die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{100}$N.-HCl, welche zur Sättigung des in 2,5 ccm Extrakt enthaltenen Hydrastins verbraucht sind. 1 ccm $^1/_{100}$N.-HCl = 0,003 83 Hydrastin. Das vom Vf. geprüfte Verf. von O. Linde (**95.** I. 188) ist gleichfalls zur Hydrastinbestimmung geeignet; anstatt gewichtsanalytisch kann das Hydrastin auch acidimetrisch bestimmt werden. (Apoth.-Ztg. **11.** 552. 25/7. Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. der Techn. Hochschule.) v. Soden.

G. Frerichs, *Zur quantitativen Bestimmung der Kresole.* Von den quantitativen Bestimmungsmethoden des Phenols (S. 214) läßt sich nur die alkalimetrische Methode von Bader auf die Kresole übertragen. Dieselbe giebt günstige Resultate, wenn die zu untersuchenden Kresole frei von Teerprodd. und C_6H_5OH sind. Bei der Bestimmung von p-Kresol wird die Lsg. auf Zusatz von Natronlauge schon vor Ende der Rk. gelblich, so daß eine Verwendung von tingiertem W. als Vergleichsflüssigkeit nicht möglich ist. Man verwendet dazu eine wss. Lsg. von p-Kresol, welche eine bestimmte, der zu titrierenden Menge annähernd gleiche Menge Kresol enthält u. die mit 1 ccm mehr Natronlauge, als zur Bindung des Kresols theoretisch erforderlich ist, u. 6 Tropfen Indikatorflüssigkeit versetzt ist. Die vor einigen Jahren von Schneider vorgeschlagene Methode „Kresol mit $Ca(OH)_2$ abscheiden, mit HNO_3 nitrieren, die Nitroverb. in NH_4- oder Na-Salz überführen und die gelbe Lsg. mit einer ebenso behandelten Type-Lsg. von reinem Kresol kolorimetrisch vergleichen" giebt unsichere Resultate. (Apoth.-Ztg. **11.** 568—69. 29/7. Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. der Techn. Hochschule.) v. Soden.

Patente.

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von Trisazofarbstoffen.* Eine neue Gattung von Trisazofarbstoffen läßt sich in der Weise darstellen, daß man auf die aus 1 Mol. einer Diazonaphtolsulfos. mit 1 Mol. einer Amidonaphtolsulfos. in saurer oder alk. Lsg. erhaltenen Farbstoffe 1 Mol. einer Tetrazoverb. einwirken läßt. Da sich hierbei (bei Verwendung von 1 Mol. Tetrazoverb. auf 1 Mol. des Amidoazonaphtolprod.) keine Zwischenprodd., sondern sofort die fertigen Farbstoffe bilden, kommt diesen z. B. folgende Formel zu:



Die nach diesem Verfahren dargestellten Farbstoffe färben Baumwolle ohne Beize, Wolle in saurem oder Salzbade. Sie erzeugen graublaue bis blauschwarze Nüancen und sind durch hervorragende Echtheit ausgezeichnet. Da sämtliche Farbstoffe noch eine freie Amidogruppe besitzen, so lassen sie sich entweder in Substanz oder aus der Faser diazotieren. (Patentbl. **17.** 327. DRP. 86 198. 17/2. 95.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Darstellung von korinth- und bordeauxroten Trisazofarbstoffen.* Nach dem Verf. des Patentes Nr. 71 182 sind noch die folgenden Trisazofarbstoffe aus gemischten Congofarbstoffen, welche Amidophenol- oder Amidokresolsulfos. III des Patentes Nr. 74 111 enthalten, dargestellt worden:

Benzidin < azo-Amidophenol- oder Amidokresolsulfosäure III
 azo- { m-Phenylendiamin + Diazonaphtionsäure
 oder Resorcin

Tolidin < azo-Amidokresolsulfosäure III
 azo- { m-Phenylendiamin + Diazonaphtionsäure
 oder Resorcin.

Die Farbstoffe liefern auf ungebeizte Baumwolle korinth- u. bordeauxrote Nüancen. (Patentbl. **17**. 308. DRP. 86 009. 30/10. 94. — Zus.-Pat. zu 71 182. 13/7. 92.; vergl. **94**. I. 367.)

E. E. Pilz i. F. Gebr. Pilz, Schlettau i. S., *Herstellung eines wetterfesten Überzuges für Gemälde etc.* Ein für die Konservierung von Gemälden oder dergl. geeigneter Firnis wird erhalten, wenn in einer Lsg. von Campher in terpentinhaltigem A. mit Eg. u. Methylalkohol befeuchtete Kollodiumwolle aufgelöst wird. (Patentbl. **17**. 400. DRP. 86 740. 11/9. 94.)

P. Schultze, Berlin, *Darstellung von Farbstoffen aus Salicylmetaphosphorsäure und Phenolen.* Erhitzt man Salicylmetaphosphors. über den F. der Salicyls. für sich allein oder mit Phenol, so resultiert ein roter, in Weingeist und Alkalien l. Farbstoff (Phenolsalicyleïn). Wird statt des Monoxybenzols ein mehrfaches Hydroxylderivat des Benzols oder ein Hydroxylderivat des Naphtalins, z. B. α-Naphtol, angewendet, so entsteht ein dem Phenolsalicyleïn entsprechendes Salicyleïn, z. B. Pyrogallolsalicyleïn, Resorcinsalicyleïn, α-Naphtolsalicyleïn. Die Eigenschaften der Salicyleïne selbst, sich auf der Seidenfaser mit Bleiacetat, Tannin, Brechweinstein, Oxals. niederschlagen zu lassen, Wolle direkt zu färben, die Eigenschaft der wasserlöslichen Salze ihrer Sulfoss., Seide direkt anzufärben, machen die Salicyleïne zu Farbstoffen geeignet. (Patentbl. **17**. 364. DRP. 86 319. 3/12. 93.)

J. v. Brenner, Schloſs Gainfarn bei Vöslau, *Behandlung von Weichharz zum Zwecke der Herstellung von Grundier-, Anstrich- und Malfarben.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daſs reines Weichharz, wie es als sogen. Rinnharz direkt von den Nadelhölzern gewonnen wird, durch Behandlung mit Schwefel in Ggw. eines Alkali bei Wasserbadtemperatur sulfiert u. dadurch zur Aufnahme von metallischen, erdigen oder vegetabilischen Farbstoffen oder anderen Zusätzen oder Mischungen geeignet gemacht wird. Das auf diese Weise bereitete Harzpräparat erstarrt binnen kurzer Zeit zu einer konsistenten M., die sich bei einer Temperatur von 30—60° sehr leicht in Terpentinöl, Leinöl, sowie auch in Mineralölen löst u. ohne weitere Zusätze die Eigenschaft von Sikkativen besitzt. (Patentbl. **17**. 363. DRP. 86 252. 19/1. 95.)

B. Kuny, München, *Herstellung farbiger Photographien.* Hinter einem nach dem in Farben wiederzugebenden Objekt hergestellten Negativ wird ein durchsichtiges Blatt befestigt. Auf dieses wird eine lichtempfindliche Schicht von gefärbten Asphaltlsgg. oder gefärbten Chromgelatinelsgg. so aufgetragen, daſs die den Lokaltönen des Originals entsprechend verschieden gefärbten Lsgg. innerhalb der Konturen des Originals liegen. Hierauf wird in üblicher Weise belichtet, hervorgerufen u. schlieſslich das in Lokalfarben erzeugte Bild in bekannter Weise hintermalt. (Patentbl. **17**. 318. DRP. 85 817. 23/11. 94.)

Ch. F. Croſs und E. J. Bevan, New-Court, *Darstellung von Cellulosetetracetat.* Das nach dem Hauptpatent zu benutzende Zinkacetat wird durch krystallisiertes Magnesiumacetat ersetzt, indem man dieses mit Cellulosehydrat auf 110° erhitzt u. das erhältliche Zwischenprod. in der gleichen Weise, wie im Hauptpatent angegeben, mit Acetylchlorid behandelt. (Patentbl. **17**. 344. DRP. 86 368. 11/10. 95. — Zus.-Pat. zu 85 329. 12/12. 94.; vgl. C. **96**. I. 1119.)

A. Mitscherlich, Breiburg i. B., *Herstellung von Klebstoffen aus Hornsub… mittels Sulfitzellstoffablaugen.* Eine klare Lsg. des Horns zur Verarbeitung … Patent 82 498 wird vermittels des Auslaugens der Hornsubstanzen durch in … geschlossenen Kocher von oben nach unten sehr langsam fließendes, über 130° … hitztes W. unter Vermeidung jedes Wallens und jeder stärkeren Bewegung der … erzielt, und zwar zweckmäfsig unter Anwendung einer auf dem Boden des Ko… vorhandenen Filtriervorrichtung, welche aus einem Faltenfilter aus festem Fil… mit leicht Fll. durchlassenden Zwischen- u. Unterlagen besteht. Um die Horn… vollständig auszunutzen und reine Verbb. zu erhalten, wird die Fällung der ers… mit Gerbstofflsgg. der Sulfitzellstoffablaugen in starker Verdünnung vorgenom… am besten unter Verwendung vorher entsäuerter Ablauge. (Patentbl. **17.** 380. D… 86 651. 30/4. 95. — Zus.-Pat. zu 82 498. 19/7. 93.; vgl. C. **95**. II. 1104.)

F. Kornacher, Frankfurt a. M., und **Diesel & Weise**, Poefsneck, *Schnell… verfahren.* Die wie bisher vorbereiteten, aber etwas mehr gekalkten und gebei… sowie gut eingemachten Häute werden zuerst mit einer schwachen Lohbrühe be… gelt (abgefärbt). Die abgefärbte Haut wird dann in bekannter Weise mineralgar … fettgar gemacht und hiernach getrocknet u. gereckt. Durch diese Behandlung … die Haut derartig aufgeschlossen und aufnahmefähig gemacht, sowie die Narbe … die Einw. der nun folgenden konz. Brühen geschützt, dafs der Gerbprozefs in … viel Stunden oder Tagen, wie er früher Wochen oder Monate brauchte, voll… wird. Die in der beschriebenen Weise vorbereitete Haut kommt nunmehr in … Lohbrühe von 3—5° Bé. u. wird darin unter ständiger Bewegung, Erwärmung u. … öfterer Erneuerung der Brühe ausgegerbt. (Patentbl. **17.** 383. DRP 86 565. 5.7.…

Chemisch-technisches und hygienisches Institut, Dr. Popp & Dr. Be… Frankfurt a. M., *Herstellung einer Beize für zu gerbende Hautblöfsen.* Das … gründet sich auf die Erkenntnis, dafs die Wirkung der in der Gerberei noch vie… üblichen Kotbeizen eine Folge von bakteriologischen Vorgängen ist, indem eine g… Anzahl Mikroorganismen bei der Beize eine Rolle spielen, und zwar teilweise … fördernde und teilweise eine schädigende. Im allgemeinen wirken die nicht pep… sierenden Bakterien günstig, während die peptonisierenden meist einen ungün… Einflufs ausüben. Zur Ausübung des Verf. kann man nun entweder nach den … thoden der Bakteriologie (Plattenverfahren etc.) alle schädlichen oder auch nur mi… wertigen Bakterien entfernen u. die Beizung mittels einer Reinkultur oder weni… einer Mischung der wirksamsten Bakterien bewirken, oder aber man kann Hund… und zwar insbesondere die vorzüglichst wirkenden weifsen Sorten oder für beso… Lederarten reinen Tauben- oder Hühnermist einer Behandlung unterwerfen, w… die gutwirkenden Bakterien durch Darbietung eines geeigneten Nährbodens entwi… während andererseits die Vermehrung der schädlichen Bakterien durch Zufügung … die Entw. hindernden Mitteln hintangehalten werden kann. In jedem Falle … die Anwendung des Verf. gröfsere Schnelligkeit der Ausführung u. sichere u. be… Resultate, als das bisherige Verf. Als Nährboden wird vorzugsweise eine Abkoc… der Fleischabfälle, wie sie in der Gerberei selbst erzielt werden, in schwach alk.… benutzt. Durch Zufügung von SS. oder äquivalenten Stoffen wird die Entw. … Bakterien auf Vermehrung der für den vorliegenden Zweck nützlichen und Zur… haltung der schädlichen geleitet. (Patentbl. **17.** 383. DRP. 86 335. 19/4. 95.)

M. Schmeltzer und **C. Aschman**, Ettelbrück, *Schwellen von Häuten … Glycerin-, Äthyl- und Methylschwefelsäure.* Um ein tadelloses Leder zu erhal… welches beim Biegen nicht bricht, wird nach dem vorliegenden Verf. an Stelle … Mineralss. Glycerinschwefels., $C_3H_5(OH)_2.HSO_4$, verwendet, die in üblicher W… aus Glycerin durch Einw. einer äquivalenten Menge Schwefels. von 60° Bé. gewon… wird. Durch diese Glycerinschwefels. werden auch diejenigen Häute, welche sich … schwierig auftreiben lassen, schnell und vollständig aufgetrieben. Um das Verfah… billiger zu gestalten, kann man unter Umständen der Glycerinschwefels. ein Gem… von Äthyl- und Methylschwefels. zusetzen, wie man dasselbe durch Einwirkung … Schwefels. auf Rohsprit, welcher mit Holzgeist denaturiert ist, erhält. (Patentbl. … 383. DRP. 86 334. 31/3. 95.)

Schlufs der Redaktion: den 18. Aug. 1896.

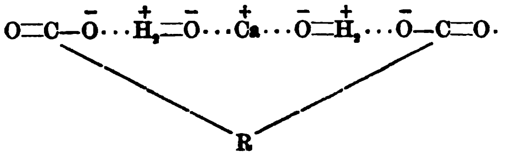
Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 11. 9. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Ponsot, *Über die Bestimmung des Gefrierpunktes verdünnter wässeriger Lösungen.* Der Vf. hat in einer Dissertation (1896) (vgl. **96**. I. 988) darauf hingewiesen, dafs die von RAOULT (**92**. I. 579) zuletzt angewandte Methode der Gefrierpunktsbestimmung noch einen systematischen Fehler enthält; das beim Gefrieren entstehende Temperaturmaximum ist nicht die wirkliche Gefriertemperatur. In einer neueren Mitteilung giebt RAOULT die Richtigkeit des vom Vf. gemachten Einwandes zu und beschreibt eine neue Methode der Gefrierpunktsbestimmung. Unter den nämlichen Bedingungen sei die Differenz zwischen der anscheinenden und der wirklichen Gefrierpunktserniedrigung der Erniedrigung selbst proportional. Der Vf. erreicht sehr angenähert ein Gleichgewicht zwischen Eis und Lsg. dadurch, dafs er eine Kältemischung von unveränderlicher Temperatur anwendet und das Umrühren regelmäfsig und langsam stattfinden läfst. (Es ist nicht zu erkennen, in welcher Weise sich das Verf. des Vf.'s von dem von NERNST und ABEGG beschriebenen unterscheidet. Ref.) Die Angabe von RAOULT, dafs die Differenz zwischen der anscheinenden und der wirklichen Gefrierpunktserniedrigung der Erniedrigung selbst proportional ist, wird vom Vf. widerlegt. Vielmehr wächst das Verhältnis dieser Differenz zu der Gefrierpunktserniedrigung unter sonst gleichen Bedingungen um so mehr, je kleiner die Gefrierpunktserniedrigung wird. Man kann aber die Differenz zum Verschwinden bringen, wenn man, wie in des Vf.'s App., die Erstarrungsgeschwindigkeit nahezu gleich Null macht. Dafs auch RAOULT's neuere Bestimmungen noch mit einem systematischen Fehler behaftet sind, geht daraus hervor, dafs RAOULT für Erniedrigungen unter 0,4° eine Zunahme der Molekularerniedrigungen findet, im Gegensatz zu den Resultaten von PICKERING, LOOMIS, NERNST und ABEGG. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 189—92. [20/7.*].) BODLÄNDER.

Th. Salzer, *Eine Krystallwassertheorie. III.* (Forts. von S. 77.) Der Umstand, dafs der Krystallwassergehalt der Kalksalze von zweibasischen organischen SS. um so gröfser ist, je weiter die Carboxylgruppen von einander entfernt sind, wird vom Vf. dahin gedeutet, dafs durch Zwischenlagerung der Wassermoleküle zwischen das Calcium und die Carboxylgruppen die Spannung bei der durch das Calciumatom bewirkten Ringschliefsung vermindert wird, wobei vielleicht die Wassermoleküle ähnlich wirken, wie die einzelnen Eisenteilchen, welche die Pole eines Magnets verbinden, den man in Feilspäne getaucht hat. Das Schema der Lagerung der Wassermoleküle ist vielleicht das folgende:



(Pharm. Ztg. **41**. 484. 18/7.) BODLÄNDER.

Fritz Haber, *Experimentaluntersuchungen über Zersetzung u. Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.* Die Zers. der aliphatischen KW-stoffe durch die Hitze ist von großer Bedeutung für die Vorgänge in der Flamme und für die Verwendung der KW-stoffe zur Anreicherung von Leuchtgas nach destruktiver Destillation. Berthelot nimmt an, daß sich bei der Zers. der KW-stoffe in der Flamme Aufbau u. Abbau gegenseitig begrenzen, indem z. B. aus Methan Äthylen und Acetylen entstehen, während daneben diese Stoffe unter Wasserstoffaufnahme wieder in Äthan übergehen. Diese Annahme ist experimentell nicht begründet u. ebensowenig die Annahme, daß Kohlenstoff nie durch Zerfall entsteht, sondern immer durch Aufbau unter successiver Abspaltung von Wasserstoff. Andererseits vernachlässigt Lewes letztere Quelle des in der leuchtenden Flamme abgeschiedenen Kohlenstoffs, indem er dieselbe nur in dem Zerfall des Acetylens sucht.

Der Vf. untersuchte mit großer Sorgfalt die Zers. des Hexans und des Trimethyläthylens bei verschiedenen, möglichst niedrigen Temperaturen. Es werden die Methoden der Erhitzung beschrieben, bei denen namentlich ein elektrischer Rohrofen Verwendung fand, der nach dem Prinzip des Cowles'schen Ofens auf Erhitzung eines festen Widerstandes durch den Strom beruht. Als Widerstand diente ein in Rohrform zusammengerolltes Platinblech, welches ein Glas- oder Porzellanrohr umgab, durch das die Gase geleitet wurden. Die Unters. der gasförmigen Zersetzungsprodd. erfolgte durch fraktionierte Verbrennung des Wasserstoffs, durch Explosion, Kohlensäuremessung, Messung des Sauerstoffverbrauchs und Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Kohlenwasserstoffgemisches. Der Benzoldampf wurde durch Paraffinöl bei 0° aus dem Gase entfernt. Das vom Paraffin aufgenommene Bzl., sowie das in den fl. Prodd. enthaltene Bzl. wurde aus der Volumzunahme von Salpeters., D. 1,495—1,50, bestimmt, die mit der Fl. geschüttelt wurde. Für die Gasanalyse werden die Formeln entwickelt, um nichtparaffinische KW-stoffe neben Paraffinen und Wasserstoff bestimmen zu können. Die Unters. des Verhaltens von Äthylen gegen Brom ergab, daß Äthylen von Bromw. vollständig absorbiert wird. Auch das Verhalten des Bzls. gegen Brom wurde untersucht, u. Vorschriften für die Bestimmung beider Gase in Gemischen werden gegeben.

Bei der Zers. des Hexans und des Trimethyläthylens erfolgt nicht primär eine Abspaltung des Wasserstoffs, sondern eine Verschiebung desselben unter Zerfall des ursprünglichen Moleküls in kleinere Moleküle. Beim kurzdauernden Überhitzen auf hohe Temperaturen werden einfache endständige Glieder abgesprengt, u. die Doppelbindung tritt in dem größeren Rest auf. So entsteht z. B. aus Hexan primär Grubengas und Amylen:

$$C_6H_{14} = CH_4 + C_5H_{10}.$$

Während in den aromatischen Verbb. die Kohlenstoffkohlenstoffkettung am festesten ist, u. aus Bzl. Diphenyl u. Wasserstoff entstehen, ist in den aliphatischen Verbb. die Kohlenstoffwasserstoffbindung fester. Beim Trimethyläthylen wird gleichfalls Methan abgespalten. Der größere Rest des Moleküls vereinigt sich aber mit dem Rest zu komplexeren Molekülen. Die Zersetzungsprodd. sind denen des Hexans ähnlich, insofern nur kleine Mengen Benzol, Acetylen und Wasserstoff auftreten, und sich nur sehr wenig Kohle abscheidet. Auch finden sich unter den Spaltungsprodd. sowohl des Hexans wie des Trimethyläthylens gesättigte KW-stoffe, die von Brom nicht absorbiert werden, deren Formel aber nicht die eines Paraffins sein kann. Es ist wahrscheinlich, daß Derivate des Trimethylens bei der Destillation entstehen. Während bei der Zers. des Hexans ein Teer entsteht, in dem nur Olefine von geringerem Kohlenstoffgehalt vorhanden sind, bilden sich bei der Zers. des Trimethyläthylens Olefine von höherem Kohlenstoffgehalt, indem die nach Absprengung der kleinen endständigen Gruppen verbleibenden Reste in diesem Falle sich zu

größeren Molekülen vereinigen. Hierin sucht der Vf. das Wesen der pyrogenen Aufbaurkk. Bei höheren Temperaturen, zwischen 900 und 1000° sind auch die Zerfallprodd. des Hexans nicht mehr stabil, es tritt Wasserstoff auf u. auch die einfachsten primär abgespaltenen Glieder unterliegen dem weiteren Zerfall in der von LEWES angegebenen Richtung. Eine besondere Neigung des Hexans, in Benzol überzugehen, welche ARMSTRONG und MILLER angenommen hatten, ist nicht vorhanden. Da Trimethyläthylen gleichviel Bzl. giebt wie Hexan, ist in beiden Fällen der Aufbau aus demselben einfachen Spaltungsstück, wahrscheinlich dem Acetylen, anzunehmen. Die Bestandteile, die aus dem Hexan, resp. dem Gasolin bei dunkler Rotglut entstehen, verdanken ihre Fähigkeit, die Leuchtkraft der Flamme zu erhöhen, wesentlich den Olefinen, während das daneben entstehende Benzol nur eine untergeordnete Rolle spielt. Bei höherer Zersetzungstemperatur — 900 bis 1000° — ist die Wichtigkeit des Bzls. für die Carburation des Leuchtgases unter Umständen eine wichtigere, als die der Olefine. Oberhalb 1000° nimmt die Beständigkeit des Bzls. und damit seine Bildung aus Hexan und Trimethylen ab.

Anhangsweise beschreibt der Vf. Versuche über die Verbrennung von Leuchtgas an gekühlten Flächen und im Gasmotor. Es wurden über die Heizkraft der Gasflammen und über die Abscheidung von Prodd. unvollständiger Verbrennung aus den Flammen unter verschiedenen Bedingungen Verss. angestellt. Wenn dem Gase, bevor es in die Flamme tritt, nicht genügende Mengen Luft beigemengt sind, so entweichen hygienisch bedenkliche Mengen von Kohlenoxyd, wenn die Flammen direkt an kalte Körper schlagen. Dagegen entweichen bei hohem Primärluftgehalt nur Spuren von Kohlenoxyd, die nicht nur in ökonomischer, sondern auch in hygienischer Hinsicht unbedenklich sind. Schiebermotoren u. Ventilmotoren zeigen bei Vollbelastung vollständige Verbrennung, bei verminderter Belastung unvollständige Verbrennung, wobei Kohlenoxyd, Wasserstoff u. Grubengas entweichen. Die Ursache der unvollkommenen Verbrennung ist bei der Verbrennung an gekühlten Flächen darin zu suchen, daſs ein Strom brennbarer Gase unter die Verbrennungstemperatur abgekühlt wird, ehe er von auſsen den zur Oxydation nötigen Sauerstoff aufnimmt. Beim Ventilmotor ist die Ursache der unvollkommenen Verbrennung wahrscheinlich in unvollkommener Mischung des Gases mit der Luft zu suchen, während dieselbe beim Schiebermotor nicht genügend aufgeklärt ist. Beide Motoren geben brennbare Gase ab, wenn die Explosionen mit verminderter Intensität stattfinden. (Habilitationsschrift Techn. Hochschule. Karlsruhe. München 1896. R. OLDENBOURG. 8°. 116 Seiten. Eingesandt vom Vf.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Paul Sabatier, *Über verschiedene Bildungsweisen der Nitrosodisulfonsäure und ihrer Salze.* I. Reduktion der nitrososchwefelsauren Fl. Mit dem letzteren Namen bezeichnet Vf. die durch Auflösen von Natriumnitrit in konz. H_2SO_4 erhaltene Lsg. (vergl. S. 318), welche bei Zusatz von Cu oder Cuproverbb. die dunkelblauen Kupfersalze bildet. Durch Reduktion mit Eisen oder Ferrosalzen erhält man das rotviolett gefärbte Eisensalz. Eine analoge Reduktion kann durch eine Anzahl anderer Verbb. bewirkt werden. Schnelle Einw. hat Hg, welches beim Schütteln mit der Lsg. dieselbe unter Entw. von NO blau färbt. Dieselbe Rk. wird mit fein verteiltem Ag, mit Sn, Al und weniger schnell mit Cd, Sb u. Pb erhalten. Dagegen reagieren Zn, Bi, Cr (entgegen den früheren Angaben Seite 413), Ur, S, P, Ni, As, Tl, Mg mehr oder weniger heftig, aber ohne eine blaue Verbindung zu bilden. Se und Te verhalten sich wie mit reiner H_2SO_4 unter Bildung der bekannten grünen oder rosigen Lsg. — Arsenige S., Antimon-, Mangan- und Zinnoxyde, Merkurochlorid,

Chromchlorid, CS_2, Arsen-, Wismut-, Zinn- u. Zinksulfid, Ferrocyankalium, Harnstoff, Oxals., Weins., Citronens. geben kein positives Resultat. Dagegen wird die Fl. schön blau mit Zinkphosphid und -arsenid, mit Bariumhypophosphit, etwas weniger mit Schwefelblei u. Stannochlorid. A., Ä., Glycerin bilden, vorsichtig auf die Oberfläche der nitrososchwefelsauren Lsg. gebracht, einen blauen Ring.

Wenn die Reduktion in Ggw. von Cupri- oder Ferrioxyd bewirkt wird, so verbinden sich diese Oxyde zu einem beständigeren Salz, u. es entsteht eine intensivere blaue oder rosige Färbung. Man erhält so schnell sehr stark gefärbte Lsgg. mit Sn, Al, Ag und besonders mit Hg. — Man kann die gefärbten Lsgg. auch dadurch bequem gewinnen, dafs man eine nitrososchwefelsaure Lsg. anwendet, welche ein Oxyd gel. enthält. Löst man z. B. Cuprisulfat in H_2SO_4, setzt dann Na_2NO_2 hinzu, so hat man ein fast farbloses Reagens, welches bei Zusatz der oben angegebenen Reduktionsmittel sofort das dunkelblaue Cu-Salz giebt. Die Färbung ist dann intensiver und beständiger, und sie entsteht dann auch mit den Substanzen, welche ohne Einw. waren, z. B. Arsen-, Zink-, Wismutsulfid, Zn und Mg, Natriumhyposulfit, Schwefelammon, und mit Citronens. (schwach). Analoge Resultate erhält man beim Ersatz des Cuprisulfats durch Ferrisulfat.

II. Einw. von schwefliger S. auf die nitroschwefelsaure Fl. Beim Einleiten von SO_2 allein in die Fl. wird keine Färbung bewirkt, die Ggw. von H_2O ist dazu notwendig. Die Rk. verläuft dann nach der Gleichung:

$$2(NO_2HSO_3) + 3SO_2 + 2H_2O = 2NO(HSO_3)_2 + H_2SO_4.$$

III. Einw. von Stickoxyd auf ein Metallsulfat in schwefelsaurer Lsg. Beim Einleiten von NO in einer Lsg. von Kupfersulfat in konz. H_2SO_4 entsteht eine blaue Färbung, welche sich vermehrt. Nach der Gleichung:

$$3NO + CuSO_4 + 3H_2SO_4 = NO(SO_3)_2Cu + 2(NO_2.HSO_3) + 2H_2O$$

bildet sich das blaue Kupfernitrosodisulfonat. Die so behandelte Lsg. enthält noch Nitroschwefelsäure. Bei der Behandlung mit Cuprooxyd entsteht von neuem das Disulfonat. — Eine analoge Rk. findet mit Ferrisulfat statt. — Die rote Eisenverb. bildet sich noch schneller bei Einw. von NO auf die schwefelsaure Lsg. von Ferrosulfat nach der Gleichung:

$$3NO + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 = [NO(SO_3)_2]_3Fe_2 + 2[(SO_4)_3Fe_2] + 6H_2O.$$

Auf die schwefelsaure Lsg. von Chrom- und Mangansulfat ist NO ohne Einw. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 255—58. [27/7.*].) Hesse.

R. Metzner, *Über die Darstellung der Selensäure.* Zur Darstellung dieser S. empfiehlt Vf. die Oxydation der selenigen S. mittels Permangansäure, welche durch Fällen von reinem Bariumpermanganat mittels titrierter Schwefelsäure erhalten wird. Die einzuhaltenden Bedingungen werden vom Vf. genauer beschrieben. Durch Konzentration der erhaltenen wss. Lsg. zuletzt im Vakuum erhält man eine S., welche 12% W. enthält, deren Zus. dem Monohydrat H_2SeO_4 entspricht. — Über die Unters. dieser Säure, sowie des Hydrats mit 2 Mol. W., welche beide krystallisiert erhalten wurden, wird Vf. später berichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 236 bis 238. 27/7.*].) Hesse.

William Ramsay und **J. Norman Collie**, *Über die Homogenität von Argon und Helium.* Nach den Unterss. von Runge und Paschen könnte man annehmen, dafs Argon und Helium ein Gemisch von zwei Gasen seien. Vff. haben dieselben einer methodischen Diffusion unterworfen, nachdem sie gefunden, dafs mittels ihrer Methode (Durchstreichen durch ein poröses, an der einen Seite evakuiertes Rohr) eine Trennung von H und Helium, von O u. CO_2 möglich war. 400 ccm Argon wurden

auf diesem Wege, gewissermaßen durch fraktionierte Destillation, in zwei Teile geteilt. Bei der Bestimmung der D. der beiden äußersten Anteile wurde für das leichtere D. 19,93, für das schwerere D. 20,01 (O = 16) ermittelt. Die Trennung ist, wenn sie überhaupt stattfindet, eine minimale. — Der Vers. mit Helium lieferte andere Resultate. Es ergab sich für die ersten Anteile ein D. von 1,874, für das im App. verbleibende Gas D. 2,133. Durch mehrfaches Fraktionieren änderten sich diese Zahlen nicht. Die Spektren der beiden Anteile waren absolut identisch, selbst die ersten Blasen des leichtesten Gases zeigten dieselben Linien in gleicher Intensität, wie die letzten Blasen. RAYLEIGH ermittelte für die Refraktion der beiden Gase die Werte 0,1350 für das leichte und 0,1524 für das schwere Gas (atmosphär. Luft = 1). Diese Zahlen stehen im gleichen Verhältnis zu einander, wie die D. der Gase:

$$\frac{0,1350}{0,1524} = \frac{1,874}{2,110} \text{ anstatt } \frac{1,874}{2,133}.$$

Aus den erhaltenen Zahlen könnte man den Schluß ziehen, daß das Helium aus zwei Gasen von D. 2,366 und D. 1,874, resp. D. 2,133 und D. 1,580 besteht. Es wäre aber noch eine andere Erklärung für das Verhalten des Heliums möglich. Die Spektren zeigen keine Differenz. Es ist nicht wahrscheinlich, daß zwei Gase existieren, deren Dichten einander so nahe sind. Die verschiedenen Gase besitzen nicht eine ihrer Dichte proportionale Refraktion. Es scheint daher die Annahme nahe zu liegen, daß eine Trennung von schweren und leichten Molekülen stattgefunden hat. Es ist noch nicht experimentell untersucht worden, ob alle Moleküle eines Gases homogen sind. Ein Vers., ein homogenes Gas in zwei verschiedene Teile zu zerlegen, ist nicht bekannt, diese Frage müßte untersucht werden. Wenn diese Verss. ähnliche Resultate ergeben sollten, so müßten wir unsere Ansichten von der Natur der Materie ändern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 214—16. [27/7.*].) HESSE.

Leon Franck, *Die Diamanten des Stahls.* Einleitend bespricht Vf. die Fundstätten des Diamants, knüpft daran Betrachtungen über das Entstehen desselben und erwähnt die Verss. MOISSAN's über die Darst. von Diamant auf künstlichem Wege. Angeregt durch einen Vortrag von Prof. ROSSEL hat Vf. gemeinsam mit **Ettinger** untersucht, ob der Stahl Diamanten enthält. Die verschiedenen Stahlsorten wurden den Operationen unterworfen, welche von MOISSAN mehrfach angegeben sind (Behandlung mit HNO_3, HF, H_2SO_4 etc.). Aus ungehämmertem Stahl wurden ein Eisencarbid, FeC_4, u. ein Eisencarburet in Form von Oktaëdern, wahrscheinlich von der Zus. Fe_3C_2 isoliert, daneben eine Anzahl von Kohlenstoffmodifikationen, darunter mkr. kleine, schön ausgebildete Oktaëder, welche in Methylenjodid untersanken und beim Verbrennen sehr wenig Asche hinterließen. Im Original ist die Abbildung dieser Diamanten enthalten. — Aus gewalztem Stahl wurde Diamant in kleinen Mengen, u. zwar nur als Bruchstücke, aber mit deutlich erkennbarer Diamantstruktur gewonnen. Nur wenige von den ca. 50 Unterss. ergaben negative Resultate, bei stärkeren Vergrößerungen wurden immer wieder neue Diamantindividuen entdeckt. Es schien, als ob sehr feine Diamanten, welche nur bei größter Vergrößerung (2500 bis 3000) sichtbar waren, einer mehrfachen Behandlung mit den stark oxydierenden Agenzien nicht widerstehen könnten. — ETTINGER wird in einer eingehenderen Arbeit über die Unterss. berichten. Es geht aber schon jetzt daraus hervor, daß ungehämmerter, ungewalzter Stahl deutliche Diamantoktaëder, gehämmerter Stahl scharfe Diamantsplitter liefert. — Vf. hofft, wenn das richtige Flußmittel gefunden ist, unter Anwendung eines hohen Druckes und der Hitze des elektrischen Ofens größere Diamanten zu erhalten. — Von den bis jetzt erhaltenen größten Diamanten, welche aus einem Hochofenprod. gewonnen wurden, teilt Vf. Abbildungen mit. (Stahl u. Eisen **16**. 585—88. 1/8. [16/7.] Bern. Anorgan. Lab. d. Univ.) HESSE.

REESE LIBRARY OF THE

Henri Moissan, *Untersuchung des schwarzen Diamanten.* Man findet sowohl in Brasilien wie am Kap durchsichtige Diamanten, welche verschiedenartige, meistens schwarze Einschlüsse enthalten. Vf. beweist, daſs diese Einschlüsse eine vom Diamant verschiedene Kohlenstoffvarietät sind. Denn beim Erhitzen von feingepulvertem Diamant im Sauerstoffstrom auf eine 200° unter der Verbrennungstemperatur des Diamanten liegenden Temperatur wurde die Entw. von CO_2 konstatiert, welche bald aufhörte. Nach dem Abkühlen hatte der Diamant seine graue Farbe verloren, war weiſs geworden und hatte die Einschlüsse verloren. Der Vers. gelingt nur mit sehr fein gepulvertem, schwarzem Diamant. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 210 bis 211. [27/7.*].) Hesse.

Rump und **Lehners**, *Giebt es neutral reagierendes Ammonium chloratum?* Sämtliche von den verschiedensten Fabriken bezogenen Präparate röteten, in k. W. gelöst, schon nach $^1/_4$—$^1/_2$ Minute schwach Lackmuspapier. Dasselbe war auch mit den von Vffn. auf verschiedene Weise gereinigten Prodd. der Fall. Die Vorschrift des D. A. B. ist daher dahin abzuändern, daſs eine wss. NH_4Cl-Lsg. (1 : 20) Lackmuspapier nicht sofort nach dem Benetzen röten darf. — Hierzu bemerkt die Red. der Pharm. Ztg., daſs bei der Prüfung des off. Salmiaks das Lackmuspapier sofort in die möglichst kalt bereitete Lsg. einzuhängen ist, da bekanntlich wss. Salmiaklsgg. sich bald zers. Es giebt im Handel genügend Salmiaksorten, welche, auf diese Weise geprüft, den Anforderungen des D. A. B. entsprechen. (Pharm. Ztg. **41**. 535 bis 536. 8/8. Hannover.) v. Soden.

A. Smits, *Über Magnesiumnitrid.* Magnesiumnitrid reagiert mit wasserfreiem Nickelchlorür nach der Gleichung:

$$3NiCl_2 + Mg_3N_2 = 3MgCl_2 + Ni_3N_2.$$

Nach dem Waschen des Prod. mit W. hinterbleibt ein schwarzes Prod., lösl. in HNO_3, H_2SO_4, HCl und Essigsäure unter Bildung von Nickel- und NH_3-Salzen. — $FeCl_2$, $FeCl_3$ und $CoCl_2$ reagieren gleichfalls mit Mg_3N_2, liefern aber stickstofffreie Prodd. — $CrCl_3$ reagiert mit Mg_3N_2 nach der Gleichung:

$$2CrCl_3 + Mg_3N_2 = 3MgCl_2 + 2CrN$$

und liefert ein isolierbares Prod., welches analysiert wurde. $HgCl_2$ liefert mit dem Nitrid ein grünes, $AgNO_3$ ein gelbes, N-haltiges Pulver, $PtCl_4$ dagegen nur metallisches Platin. Mit Kupferoxyd u. -sulfat reagiert das Nitrid unter Abscheidung von Kupfer, ferner reagiert es heftig mit PbO_2, FeO und Fe_2O_3. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 135—37. April. Utrecht. Lab. f. anorg. Ch.) Fromm.

E. Dufau, *Magnesiumkobaltid*, $MgCo_2$, entsteht beim Erhitzen (10 Minuten) eines innigen Gemenges von 150 g Kobaltsesquioxyd u. 75 g Magnesia mittels eines Stromes von 300 Amp. und 70 Volt, granatrote, metallglänzende Krystalle, D_{20}. 5,06, etwas weniger hart als Glas, sehr beständig gegen Einw. der Hitze. Das Kobaltid wird von HF gel.; von HCl, HNO_3, H_2SO_4 und NH_3 zers. Schwefel, Chlor u. Brom wirkten unterhalb Rotglut ein, trockene HF bildet ein Fluorid, trockene HCl ein Chlorid, Kaliumchlorat und -nitrat sind ohne Einwirkung. (C. r. de l'Acad. des sciences **123**. 239—40. [27/7.*].) Hesse.

Organische Chemie.

G. Gustavson, *Über Vinyltrimethylen und Äthylidentrimethylen.* Das zum Ausgangsmaterial dienende Tetrabromhydrin des Pentaerythrits wurde nach dem Verf. von Tollens und Wigand gewonnen. Ein Gemisch von Tetrabromhydrin, Zn und

verd. A. wurde auf 60—70° erhitzt, dabei entsteht eine Art Styrol der Fettreihe, das *Vinyltrimethylen*, C_5H_8, D^4_{18}. 0,7237, D^4_0. 0,7431, D^0_{20}. 0,7229, K. 40°. — Bromid, $C_5H_8Br_2$, K. 185—190°, giebt beim Erhitzen mit W. und Bleioxyd nach Eltekoff einen Aldehyd, welcher beim Oxydieren eine S. liefert, deren Ag-Salz, $C_5H_7AgO_2$, in Nadeln krystallisiert. Das Bromid enthält also die Gruppe $CHBr.CH_2Br$. — Der KW-stoff C_5H_8 enthält eine doppelte Bindung, da bei der Oxydation nach Wagner ein *Glykol*, $C_5H_8(OH)_2$, K. 206—207°, D^0_0. 1,094, D^0_{20}. 1,059, entsteht. Beim Oxydieren des Glykols mit verd. HNO_3 findet Bildung von α-γ-Oxyglutars. statt, die Konstitution des Glykols ist daher $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}{>}CH.CHOH.CH_2OH$. — Die Molekularrefraktion für den KW-stoff wurde zu 23,40 gefunden, während nach Brühl die Zahl 22,6 berechnet wird. Durch diese Differenz tritt die Analogie mit dem Styrol, bei welchem ähnliche Unterschiede konstatiert wurden (Brühl), hervor. — Bei der Einw. von KOH auf das Jodhydrat des KW-stoffes wird ein isomerer KW-stoff, das *Äthylidentrimethylen*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}{>}C:CH.CH_3$, D^4_0. 0,7235, D^4_{18}. 0,7052, K. 37,5°, erhalten. Durch Einw. von W. auf das Jodhydrat desselben entsteht ein Alkohol, K. 114—116°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 242—45. [27/7.*]; J. pr. Chem. **54**. 97 und 104.) Hesse.

A. Rosenstiehl, *Über die Hydrolyse von Methyljodid* (vgl. S. 487). 1 ccm CH_3J = 2,18 g wurden in 160 ccm W. gel. und mit 2,87 g $AgNO_3$ versetzt. Nach einiger Zeit wird filtriert und das AgJ gewogen. Die filtrierte Lsg. wird mit NaCl versetzt und dann die freie S. titrimetrisch bestimmt. Die durch die letztere Bestimmungsmethode erhaltenen Resultate sind beständig etwas geringer, als die durch das Wägen des AgJ gewonnenen. Vf. teilt die Ergebnisse der Unters. in einer Tabelle mit, aus welcher hervorgeht, daſs die Zers. am Anfang schnell vor sich geht und sich gegen das Ende verlangsamt. — In Abwesenheit von $AgNO_3$ nur mit reinem W. ist die Hydrolyse beträchtlich langsamer. In 48 Stdn. wurden von den 2,18 g CH_3J nur 0,014 g hydrolysiert, während in Ggw. von $AgNO_3$ 2,1 g = 96% hydrolysiert waren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 964—65. 5/8.) Hesse.

Maurice Delacre, *Über die Konstitution des Pinakolins.* Die Untersuchung des Pinakolylalkohols scheint die früher (S. 85) ausgesprochene Ansicht von der symmetrischen Formel des Pinakolins zu bestätigen. Bei der Behandlung einer bestimmten Menge desselben mit HJ wurden 50 g eines unter 100° sd. Prod. und bei wiederholter fraktionierter Dest. desselben 30 g vollkommen reines Tetramethyläthylen erhalten. Als Verlauf wurden bei jeder Rektifikation je 1 g, K. 70—73°, gewonnen, welcher in das Bromid übergeführt u. mit alkoh. KOH behandelt wurde. Es bildete sich eine geringe Menge eines Acetylenkohlenwasserstoffs. Die Dehydratation des Pinakolylalkohols verläuft also normal. — Vf. hat ferner das Keton von Boutlerow untersucht. Dasselbe ist eine Fl., K. 105°, von ähnlichem, aber deutlich von dem des Pinakolins verschiedenen Geruch. Durch Reduktion desselben entstand ein A., K. 118°, welcher auch nach mehrmaliger Rektifikation in einer Mischung von Na-Sulfat und HCl nicht erstarrte, wodurch er sich vom Pinakolylalkohol unterscheidet. Mit HJ wurde aus diesem A. Tetramethyläthylen erhalten. Diese Alkohole zeigen also zahlreiche Umlagerungen auf. Durch Einw. von HBr kann man das Keton von Boutlerow schön vom Pinakolin unterscheiden: Zu je 35 g konz. wss. HBr wurden auf einmal je 10 g Substanz gegeben. Mit Pinakolin entsteht eine homogene, fast schwarze Fl., welche sich erhitzt und nach einiger Zeit einen reichlichen Nd. ausscheidet. Mit dem Keton entsteht ein Gemisch, welches sich erhitzt und homogen wird, aber hellgelb bleibt. Nach 12 Stunden wird die Färbung dunkler, ohne auch nach achttägigem Stehen braun zu werden. Nach dieser Zeit ist das Gemisch voll-

kommen klar geblieben, und es hat sich nicht die geringste Spur eines Nd. ge
(C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 245—48. [27/7.*] Gand. Univ.-Lab.) H

E. Charon, *Bildung und Esterifizierung des Crotonylalkohols.* Vf. k
zunächst die Thatsache, dafs die bei der Reduktion des Crotonaldehyds als se
Rk. betrachtete Pinakonbildung die Hauptreaktion ist. Es entstehen ca. 6
Pinakon, welche Ausbeute die beste einer derartigen Rk. in der Fettreihe ist. —
den niederen Reduktionsprodd. wurde ferner Normalbutylaldehyd, nicht der
sprechende Alkohol nachgewiesen. Durch das Zinkkupferpaar werden unge
Aldehyde leicht reduziert, auf die entsprechenden gesättigten Verbb. ist es ohne
wirkung. Gewöhnlicher Aldehyd, Isobuttersäurealdehyd und Aceton konnten
reduziert werden. Das Paar ist andererseits ohne Einw. auf Crotonylalkohol,
durch Anwendung von stärker reduzierend wirkenden Mitteln wird die Doppelbi
gesättigt. — Die Abwesenheit von Butylalkohol wurde experimentell nachgewi
dagegen die Ggw. von ziemlich viel Paraldehyd im Crotonylalkohol konstatiert.
selbe rührt von dem im rohen Crotonaldehyd vorhandenen Acetaldehyd her. — D
mehrfache Änderungen der Versuchsbedingungen wurde kein besonderer Effekt
reicht. Die Bildung des Glykols scheint bei 0° günstig zu verlaufen.

Bei der Behandlung des Crotonylalkohols mit kryst. Ameisensäure in der
wurde *Crotonylformiat*, D°. 0,9301, K. 112°, erhalten. Beim Erhitzen verh
Verb. zum gröfsten Teil. Die homologen Ester wurden durch Erhitzen des A. mit
S. oder deren Anhydrid auf 150° gewonnen. Diese Ester erinnern in ihren E
schaften an die entsprechenden Butylester, sie haben einen schärferen Geruch
addieren 2 Atome Br. — *Crotonylacetat*, D°. 0,9338, K. 130—131°. — *Crotonylpropi*
D°. 0,9339, K. 150—151°. — *Crotonylisobutyrat*, D°. 0,9067, K. 158—159°. — *C*
nylisovalerianat, D°. 0,9012, K. 178—179°. Mit Hilfe der Säurechloride könne
Ester nicht dargestellt werden, da durch Addition der entstehenden HCl ko
ziertere Rkk. auftreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 250—52. [27/7.*]
bonne. Lab. von Friedel.) H

J. Hamonet, *Über die Elektrolyse der Fettsäuren.* Die durch Elektrolyse
Fettss. hervorgebrachte Rk. wird gewöhnlich durch die Gleichung:

$$2C_nH_{2n+1}COOK = \underbrace{2K}_{\text{am negativen Pol.}} + \underbrace{CO_2 + C_nH_{2n+}}_{\text{am positiven Pol.}}$$

ausgedrückt. Die vom Vf. unternommenen Verss. haben dargethan, dafs 1. in
meisten Fällen sich kein oder doch fast kein gesättigter KW-stoff bildet; 2. daß
ungesättigte KW-stoff C_nH_{2n} manchmal das Hauptprodukt der Zers. der S
$C_nH_{2n+1}CO_2H$ ist, wie Bunge (1889) bereits für Propions., Butters. und Isob
beobachtet hatte; 3. dafs immer ein A. mit n C-Atomen entsteht, wenn die S. n+
C-Atome enthält. Die Menge dieses A. kann $^1/_3$ des gesamten Reaktionsprod
reichen oder überschreiten. Die Konstitution desselben ist nicht immer die
welche man erwarten sollte. Die Beobachtung dieses A. ist in den meisten F
den Forschern entgangen, da derselbe in der elektrolysierten Fl. beträchtlich l
Es gelang bis jetzt noch nicht, durch Veränderungen der Versuchsbedingungen
schliefslich das eine oder das andere Prod. zu erhalten. — Die Zers. des K-S
kann hiernach durch obige Formel ausgedrückt werden, wenn sich ein gesätti
KW-stoff bei der Elektrolyse gebildet hat. Entsteht ein ungesättigter KW-stoff,
erklärt folgende Gleichung die Rk.:

$$2C_nH_{2n+1}CO_2K = 2K + CO_2 + C_nH_{2n} + C_nH_{2n+1}CO_2H.$$

Die Fl. des inneren Gefäfses (positiver Pol) ist stets sauer, wenn die Au
flüssigkeit nicht zu stark alk. war. — Manchmal entsteht nach der Gleichung:

$$2C_nH_{2n+1}CO_2K = 2K + CO_2 + C_nH_{2n+1}CO_2C_nH_{2n+1}$$

ein Ester, durch dessen Verseifung oder durch Hydratation des ungesättigten Kohlenwasserstoffes der Alkohol sich bildet. — Aufser den angegebenen Verbb. entstehen Kondensationsprodd. mit hohem K., deren Konstitution wegen der geringen Menge nicht bestimmt werden konnte. — Vf. beschreibt noch den angewandten App., sowie die Elektrolyse von Kaliumbutyrat und -isobutyrat genauer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 252—54. [27/7.*].) Hesse.

Paul Rivals, *Über die Lösungen der Trichloressigsäure.* Die Neutralisationswärmen der Trichloressigs. durch KOH und NH_3 verändern sich beträchtlich mit der Verdünnung:

$C_2Cl_3O_2H$ (1 l) + NH_3 (2 l) . . . . +13,85 Cal.
$C_2Cl_3O_2H$ (4 l) + NH_3 (2 l) . . . . +13,10 Cal.

Die Annahme einer Dissociation des NH_3-Salzes durch W. genügt nicht zur Erklärung dieser Differenz. Die Verdünnungswärme dieses Salzes ist nur +0,2 Cal., wenn man von der Verdünnung 3 l zu einer Verdünnung von 6 l übergeht. — Dagegen ist die Verdünnungswärme der Trichloressigs. beträchtlich, sie beträgt 0,9 Cal., wenn man von der Verdünnung 1 l zu der Verdünnung 4 l übergeht. Man kann daher folgende Gleichungen aufstellen:

	Cal.	
$C_2Cl_3O_2H$ (1 l) + NH_3 (2 l)	+13,85	14,05 Cal.
$C_2Cl_3O_2.NH_4$ verd. von 3 l auf 6 l	+ 0,20	
$C_2Cl_3O_2H$ verd. von 1 l auf 4 l	+ 0,90	14 Cal.
$C_2Cl_3O_2H$ (4 l) + NH_3 (2 l).	+13,10	

Dieser Vergleich stimmt also vollkommen. — Vf. knüpft an die Betrachtung über die Lösungswärme der Trichloressigsäure noch eine mathematische Berechnung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 240—42. [27/7.*].) Hesse.

Wilhelm Autenrieth, *Zur Kenntnis der Isomerieverhältnisse bei den ungesättigten Säuren.* Der Vf. untersuchte das Verhalten von Derivaten der beiden Chlorkrotonsäuren, um festzustellen, ob dieselben strukturisomer oder stereoisomer seien, ob also der einen die Formel $CH_2:CCl.CH_2.COOH$, der anderen die Formel $CH_3.C(Cl):CH.CO_2H$ zukomme, oder ob bei den die letztere Formel in ihren verschiedenen raumisomeren Modifikationen:

$CH_3.C.Cl$ ‖ $H.C.CO_2H$ und $CH_3.C.Cl$ ‖ $HO_2C.C.H$

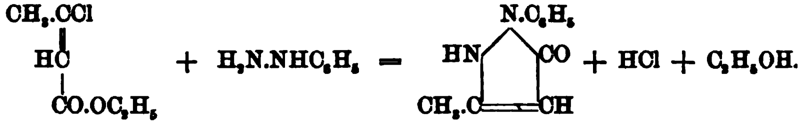
zugeschrieben werden müsse. Es wurde zunächst die Einw. von Natriumbenzylat und Natriumbenzylmerkaptid auf die Natriumsalze der beiden β-Chlorkrotonsäuren untersucht. Aus beiden SS. entsteht nur eine β-Benzoxykrotons., $CH_3.C(OC_7H_7):CH.CO_2H$, und zwar schon bei 90°, so dafs nicht etwa vorher die bei 94° schm. β-Chlorkrotons. in die bei 59° schm. β-Chlorisokrotons. verwandelt worden sein kann; letztere Umwandlung erfolgt erst bei 160°. Aus der β-Benzoxykrotons. wird beim Erhitzen über den F. CO_2 abgespalten und β-Benzoxypropylen, $CH_3.C(OC_7H_7):CH_2$, gebildet. Natriumbenzylmerkaptid bildet beim Erhitzen mit den Natriumsalzen der β-Chlorkrotonss. zwei verschiedene Thiobenzylkrotonss., die sich durch den F. und die Löslichkeit in A. wesentlich unterscheiden. In der Kälte entsteht aus der β-Chlorkrotons., F. 94°, nur die β-Thiobenzylkrotons., F. 192—194°, in der Wärme da-

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY

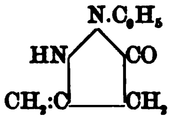
neben noch die isomere S. F. 130°. Aus der β-Chlorisokrotons., F. 59°, entsteht sowohl in der Kälte wie in der Wärme nur die S. F. 130°.

Von großer Bedeutung ist es, daß durch Einw. von verd. Kalilauge auf den β-Dithiobenzylbuttersäureester, $CH_3.C(SC_7H_7)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, nur die bei 130° schm. β-Thiobenzylisokrotons. entsteht, wobei 1 Mol. Benzylmerkaptan abgespalten wird. Da die Methylenwasserstoffatome weit beweglicher und reaktionsfähiger sind als die Wasserstoffatome der Methylgruppe (z. B. im Acetessigester), so ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß das neben der Gruppe SC_7H_7 aus dem β-Dithiobenzylbuttersäureester abgespaltene Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe entstammt. Daraus folgt für die β-Thiobenzylisokrotons. die Formel $CH_3.C(SC_7H_7):CH.CO_2H$, und die analoge Struktur für die β-Chlorisokrotons., F. 59°, $CH_3.CCl:CH.CO_2H$. Andererseits folgt aus der Synthese der bei 94° schm. β-Chlorkrotons. aus Tetrols. u. Chlorwasserstoff, daß auch sie die Struktur $CH_3.CCl:CH_2.CO_2H$ besitzt. Von den beiden demnach sicher raum- und nicht strukturisomeren SS. ist aber die β-Chlorisokrotons. die stabilere, und dies gilt auch für ihre Derivate, die β-Thiophenylisokrotons., die β-Thiobenzylisokrotons., die β-Phenylsulfonisokrotons. und die β-Äthylsulfonisokrotons. Es muß also der β-Chlorisokrotonsäure die begünstigtere Konfiguration $\begin{matrix} CH_3.C.Cl \\ H.C.COOH \end{matrix}$ zugeschrieben werden, und daraus ergiebt sich für die Isokrotons. selbst die analoge Formel $\begin{matrix} CH_3.CH \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$.

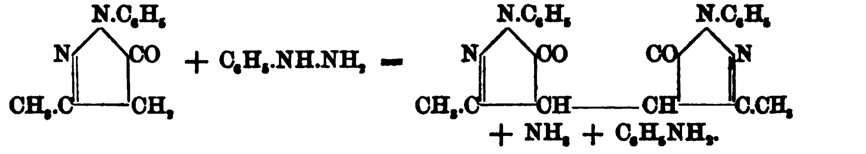
In einem zweiten Abschnitt wird über die Einw. von Phenylhydrazin auf die Ester der beiden β-Chlorkrotonss. berichtet. Wenn die beiden SS. stereoisomer sind, war die Bildung desselben Prod. aus beiden zu erwarten, nämlich des Phenylmethylpyrazolons, da im Pyrazolonring Stereoisomerie nicht möglich ist:



Ist aber die β-Chlorisokrotons., F. 59°, der bei 94° schm. S. strukturisomer, so würde sie mit Phenylhydrazin gar nicht reagieren oder ein isomeres Pyrazolon:



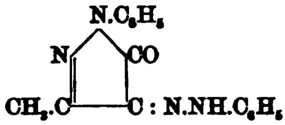
liefern. In Wirklichkeit geben beide Ester die gleichen Reaktionsprodd., die aber wegen Eintritt von Nebenrkk. nicht so einfach waren, als erwartet worden war. Es entstehen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, F. 127°, Bisphenylmethylpyrazolon, salzsaures Phenylhydrazin und gelbrote Nadeln, F. 155°, welche 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-4-azobenzol oder Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon sind. Da die Rk. mit Phenylhydrazin schon bei Wasserbadtemperatur erfolgt, ist eine vorherige Umlagerung des einen Esters in den anderen nicht anzunehmen. Das Bisphenylmethylpyrazolon entsteht aus dem primär gebildeten 1-Phenyl-3-methylpyrazolon durch die Einw. von überschüssigem Phenylhydrazin:



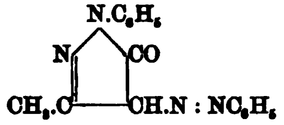
Die rote, bei 155° schm. Substanz ist identisch sowohl mit dem von Knorr aus Phenylmethylpyrazolon und Diazobenzolchlorid erhaltenen 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-

benzol als auch mit dem von KNORR aus Rubazons. u. Phenylhydrazin dargestellten, von ihm für Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon bezeichneten Prod. Es kommt ihr die Konstitution I. oder II. zu:

I.



II.



Auch bei der Einw. von überschüssigem Phenylhydrazin auf Acetessigester entsteht dieselbe Substanz und läßt sich aus den Mutterlaugen des Bisphenylmethylpyrazolons gewinnen.

Während es nicht gelang, durch Behandlung der Salze oder Ester der β-Chlorcrotonss. mit Basen oder Phenolen das Chlor zu ersetzen, war es leicht möglich, die Säurechloride der isomeren SS. zur Rk. zu bringen. Es entstanden unter Substitution des extraradikalen Chlors zwei Reihen von Amiden, Aniliden, α-Naphtylamiden und β-Naphtolestern. Die Säurechloride der beiden stereoisomeren Säuren sind verschieden, konnten aber nicht durch Dest. gereinigt werden, da das Chlorid der β-Chlorcrotons. fast vollständig in das Chlorid der β-Chlorisocrotons. verwandelt wird. Für die Rkk. wurden daher die mit Phosphoroxychlorid gemengten Säurechloride benutzt. Die Rkk. mit Aminbasen u. Phenolen erfolgten in Ggw. von überschüssiger, 10%ig. Natronlauge eben so leicht wie mit Benzoylchlorid.

Experimenteller Teil. *β-Benzoxycrotonsäure*, $CH_3.C(OC_7H_7):CH.CO_2H$, hat F. 121,5—122° und geht unter CO_2-Entw. in *β-Benzoxypropylen*, $CH_3.C(OC_7H_7):CH_2$, über, ein Öl vom K. 191—192°. *β-Thiobenzylisocrotonsäure*, $CH_3.C(SC_7H_7):CH.COOH$, wurde aus β-Chlorisocrotons., aus β-Chlorcrotons. und aus β-Dithiobenzylbuttersäureester dargestellt, hat F. 130—131° und ist bei 15° in 30 Tln. A. löslich, während die raumisomere *β-Thiobenzylcrotonsäure*, die neben der isomeren S. nur aus β-Chlorcrotons. gebildet wird, bei 192—194° schm. und bei 15° in 131 Tln. A. l. ist. Bei längerer Erhitzung auf 130—150° im geschlossenen Rohr wird die Säure unter teilweiser Zers. in die isomere bei 130° schm. S. verwandelt. Beide isomere SS. entwickeln beim F. CO_2 und gehen in dasselbe *β-Thiobenzylpropylen*, $CH_3.C(S.C_7H_7):CH_2$, über, ein farbloses, unangenehm riechendes, bei 225° siedendes Öl. Der *β-Chlorisocrotonsäureäthylester* wurde durch Einleiten von HCl in die Lsg. der reinen S. in absol. A. als farbloses, angenehm riechendes Öl vom K_{740}. 157—158°, erhalten. Der auf analogem Wege dargestellte *β-Chlorcrotonsäureäthylester* hat K. 179—180° und geht auch beim längeren Stehen der mit HCl gesättigten, alkoh. Lsg. nicht in den isomeren Ester über.

Das *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* hat F. 127°. Das *Bisphenylmethylpyrazolon* ist in allen Lösungsmitteln swl. und nur in viel h. A. und in h. NH_3 etwas l.; es schm. über 300°. Es wurden aus ihm dargestellt das *Diacetylbisphenylmethylpyrazolon*, F. 134—135°, das *Dibenzoylderivat*, F. 189—190°, u. das *Dibenzolsulfonbispyrazolon*, F. 190—191°. Diese Produkte sind identisch mit den aus dem KNORR'schen Bispyrazolon dargestellten analogen Derivaten. Über das in roten Nadeln, F. 155°, krystallisierende *1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol*, das vielleicht als eine Hydrazinverb. aufzufassen ist oben bewirkt worden. — Das *β-Chlorisocrotonsäureamid*, $\begin{matrix} CH_3.C.Cl \\ \| \\ H.C.CONH_2 \end{matrix}$, hat F. 109—110°, krystallisiert aus Ä. oder Wasser in glänzenden Blättchen und l. sich in 86 Tln. W., während das raumisomere *β-Chlorcrotonsäureamid*, F. 99—100° besitzt, aus Ä. in feinen Nadeln, aus W. in klaren Prismen oder nicht glänzenden Nadeln krystallisiert u. sich in 22 Tln. W. löst. Von den beiden

Aniliden hat das Derivat der Crotonsäure F. 123—124°, das der Isocrotons. F. 106°. *β-Chlorisocrotonsäure-α-naphtylamid* hat F. 155°, während das raumisomere Crotonsäurederivat bei 169—170° schm. *β-Chlorisocrotonsäure-β-naphtolester* bildet silberglänzende, bei 67° schm. Blättchen, während der β-Chlorcrotonsäure-β-naphtolester eine nicht glänzende, bei 99—100° schm., krystallinische M. bildet. Während bei der Substitution des extraradikalen Chlors der beiden Säurechloride zwei isomere Naphtolester entstehen, erhält man durch Substitution des intraradikalen Chlors der β-Chlorcrotonss. wahrscheinlich nur eine β-Naphtoxycrotons., da Analoges für die Phenoxy-, Benzoxy- und Äthoxycrotons. nachgewiesen ist.

Die Darst. des oben erwähnten *β-Dithiobenzylbuttersäureesters* erfolgt glatt durch Einleiten von Chlor in ein Gemenge von Acetessigester mit Benzylmerkaptan. Diese Rk. spricht dafür, daſs dem Acetessigester die Ketonformel zukommt, da es äuſserst unwahrscheinlich ist, daſs sich erst in der Kälte 1 Mol. Merkaptan an den als ungesättigtes Oxycrotonsäurederivat reagierenden Acetessigester anlagert, u. daſs dieses Additionsprod. mit einem zweiten Molekül Merkaptan unter Wasseraustritt reagiert. Eine Anlagerung von Merkaptan an ungesättigte Verbb. ist noch in keinem Falle bewiesen. (Habilitationsschrift. Freiburg i. Br. 8°. 82 SS. 1896. Freiburg i. Br. und Leipzig. J. C. B. Mohr. Preis 2 Mark.) Bodländer.

K. Auwers, *Studien in der Gruppe der Bernsteinsäuren und Glutarsäuren.* Vorliegende Abhandlung schlieſst sich an die früheren Arbeiten des Vfs. an, dessen Unterss. in Gemeinschaft mit Harger, Schiffer, Schlosser, Singhof, Titherley und Ziegler bei mehreren Körpern zu Resultaten gelangten, welche den bisherigen Angaben widersprechen. Die elektrische Leitfähigkeit einer Anzahl von SS. wurde von A. Pfaff bestimmt. Die Mitteilung gliedert sich in folgende sechs Abschnitte:

I. Über die aliphatischen Dicarbonsäuren der Formel $C_7H_{12}O_4$. Von den SS. der Formel $C_5H_{10}(CO_2H)_2$ sind, eingerechnet die stereoisomeren Modifikationen, 24 Isomere denkbar, nämlich sieben Malonss., sechs Bernsteinss., acht Glutarss., zwei Adipinss. und eine Pimelins. Sämtliche 24 SS. werden vom Vf. teils einzeln, teils tabellarisch aufgeführt u. ergiebt sich hieraus, daſs nur noch die tertiäre Butylmalonsäure, $(CH_3)_3.C.CH(CO_2H)_2$, die asymmetrische Methyläthylbernsteins., HOCO.$CH_2.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$, und die beiden α-β-Dimethylglutarss. (h- und n-Verb.), $CO_2H-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CO_2H$, fehlen. Unsicherheit herrscht noch bei folgenden SS.: 1. *Symmetrische Methyläthylbernsteinsäure*, HOCO.$CH(CH_3)-CH(C_2H_5)-CO_2H$: a. *h-Säure*, F. 179—180° nach Vf., statt F. 169—170° nach Zelinsky. — b. *n-Säure*, F. 97—98° nach Vf.; könnte nach dem Leitvermögen K. 0,009 85 auch Äthylbernsteinsäure sein. — 2. *α-Äthylglutarsäure*, HOCO—$CH(C_2H_5)-CH_2-CH_2-CO_2H$ (F. 60,5° nach Vf., statt 54° nach Hell und Glöckler).

II. Über die Flüchtigkeit von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren im Wasserdampfstrome. (In Gemeinschaft mit **F. Schlosser.**) Die Unters. ergab folgende Resultate: 1. Zusatz von Schwefels. erhöht die Flüchtigkeit der SS., jedoch bei den einzelnen sehr verschieden. — 2. Anhäufung von Methylgruppen im Molekül erhöht die Flüchtigkeit. — 3. Von Einfluſs scheint auch die Anordnung der Alkylgruppen zu sein. — 4. Alkylierte Bernsteinss. sind flüchtiger (meist sehr erheblich) als Glutarss. mit der gleichen Alkylanzahl.

Eine Säure, welche in stark schwefelsaurer Lsg. ebenso flüchtig oder noch flüchtiger, als die asymmetrische Dimethylbernsteins. (bei 200 mg in 3,5 ccm Wasser und 6,5 ccm Schwefels. = 24,45 mg mit 50 ccm Wasser übergegangen) ist, kann als eine Bernsteins. betrachtet werden. Die geringe Flüchtigkeit der Camphersäure (4,5 mg mit 50 ccm W. übergegangen) spricht eher für einen Zusammenhang derselben mit der Glutars., als mit der Bernsteinsäure.

III. Über substituierte Bernsteinsäuren. 1. Über symmetrische Di-

isopropylbernsteinsäure. (In Gemeinschaft mit F. Schlosser.) Die symmetrische Diisopropylbernsteinsäure, HO.CO—CH(C_3H_7)—CH(C_3H_7)—CO_2H (F. ca. 180°, weiße, dendritische Krystalle, resp. glänzende Nadeln und Prismen aus h. W.; ll. in A., Ä., h. W., h. Chlf.; wl. in k. Chlf.; fast unl. in Lg.), besteht im Gegensatz zu anderen symmetrisch disubstituierten Bernsteinss. nur in einer Modifikation und besitzt ein auffallend hohes elektrisches Leitungsvermögen (K. ca. 0,35). Die nicht flüchtige S. (F. 199—200°) von HELL und MAYER (89. I. 281) konnte Vf. nicht erhalten. — Derivate der symmetrischen Diisopropylbernsteinsäure: a. *Anhydrid* (K. 255—257°, farbloses Öl), sehr beständig gegen sd. W. — b. *Imid*, $C_{10}H_{17}NO_2$ (F. 62°, wasserhelle Prismen aus Ligroin; l. in A. etc.; kl. in W.). — c. *Anilsäure* (F. 179—180°, weiße Nadeln aus verd. A.). — d. *Anil*, $C_{16}H_{21}NO_2$ (F. 95—96°, seidenglänzende Nädelchen aus verd. A.). — e. *p-Tolilsäure* (F. 172—173°, weiße Nadeln aus verd. A.). — f. *p-Tolil*, $C_{17}H_{23}NO_2$ (F. 113—115°, glänzende Prismen aus verd. A.). — g. *β-Naphtilsäure* (F. 164°, Prismen aus A.). — h. *β-Naphtil*, $C_{20}H_{23}NO_2$ (F. 126°, weiße Nadeln aus verd. A.). — Gegen Brom verhält sich die Diisopropylbernsteins. sehr unzugänglich, so daß demnach die Isopropylgruppen die α-ständigen H-Atome vor der Bromierung schützen.

2. Über Tetramethylbernsteinsäure. (In Gemeinschaft mit Th. Schiffer u. F. SCHLOSSER). Die Tetramethylbernsteinsäure steht unter den alkylierten Bernsteinss. der Diisopropylbernsteins. (Abschnitt III. 1.) hinsichtlich der Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, der leichten Anhydrisierbarkeit u. der Beständigkeit des Anhydrids gegen W. am nächsten. Aminss. konnten von ihr nicht dargestellt werden, da dieselben sofort unter Abspaltung von W. in die betreffenden Imide übergehen.

Derivate der *Tetramethylbernsteinsäure*: a. *p-Tolil*, $C_{15}H_{19}NO_2$ (F. 90°, weiße Nadeln aus verd. A.). — b. *β-Naphtil*, $C_{18}H_{19}NO_2$ (F. 152°, weiße Nadeln aus verd. A.). — c. *Benzidinderivat*, $C_{20}H_{22}N_2O_2$ (F. 196°, gelbliche Nadelbüschel aus A.). — d. *o-Phenylendiaminderivat*, $C_{14}H_{18}N_2O_2$ (F. 142,5—143°, gelblichweiße, glänzende Nadeln aus h. W. mit wenig A.-Zugabe). — e. *Saurer Methylester*, $C_9H_{16}O_4$ (F. 68°, weiße Plättchen aus h. Lg.). — f. *Neutraler Methylester*, $C_{10}H_{18}O_4$ (F. 31°, Prismen aus Lg.). — g. *Saurer Äthylester*, $C_{10}H_{18}O_4$ (dickflüssiges, wasserhelles Öl; bei Dest. zers.), aus dem Anhydrid und Natriumäthylat.

3. Über asymmetrische Methyläthylbernsteinsäure. (In Gemeinschaft mit F. Schlosser.) Die *asymmetrische Methyläthylbernsteinsäure*, HO.CO—CH_2—C.(CH_3)(C_2H_5)—CO_2H (F. 102—103°, derbe, glänzende Prismen aus h. Bzl.; wasserhelle Prismen aus W.; ll. in W., A., Ä., Eg.; swl. in Lg.; elektrische Leitfähigkeit = K. = 0,0248), wurde durch Bromierung der Methyläthylessigs. (K. 178—180° nach Vf.; 177° i. D. nach PAGENSTECHER), Überführen des Säurebromids in den Äthylester, Umsetzung des bromierten Esters mit Natriummalonsäureester in alkoholischer, bezw. Xylollsg. und Verseifung mit Schwefels. dargestellt. Dieselbe gab das *Nickelsalz*, $C_7H_{10}O_4Ni$ (hellgrünes Pulver), und das *p-Tolil* (F. 64—65°, glänzende Nädelchen aus heißem Ligroin).

4. Über asymmetrische Dimethylbernsteinsäure. (In Gemeinschaft mit F. Schlosser.) Die schon von BÉHAL (95. II. 447. 929) u. a. beschriebene *asymmetrische Dimethylbernsteinsäure* (F. 140—141° nach Vf., statt 144° nach BÉHAL) ergab u. a. folgende Derivate: a. *Anilsäure* (F. 190—191° unter Gasentw., statt nach BÉHAL 185°; Nadeln aus verd. A.). — b. *p-Tolilsäure* (F. 185° unter Gasentwicklung; weiße Nadeln aus verd. A.). — c. *p-Tolil*, $C_{13}H_{15}NO_2$ (F. 112—113°, weiße Nadeln aus h. W. oder verd. A.). — d. *β-Naphtilsäure* (F. 181°, seidenglänzende Nadeln aus verd. A.). — e. *β-Naphtil*, $C_{16}H_{15}NO_2$ (F. 147—148°, Nadeln aus A.; ll. in A.). — Die FF. der Aminss., von welchen sich scheinbar nur eine der beiden möglichen Isomeren bildet, sind von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig, und gelten obige für rasches Erhitzen.

5. Über substituierte Anile und Anilsäuren der Bernsteinsäure. (In Gemeinschaft mit J. **Harger**.) Wie sich Anilin und analoge Basen mit Anhydriden von Dicarbonss. zu Anilss. verbinden, so ist dieses auch bei Anilinderivaten mit negativen Substituenten in verschiedener Stellung zur Amidogruppe und bei sekundären Basen der Fall. Beim Erhitzen gehen die Anilss. primärer Basen unter Wasserabspaltung in Anile über:

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CO.NHR \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>NR,$$

während die Anilss. sekundärer Basen hierbei ein Gemisch disubstituierter Amide und freier Bernsteins. liefern:

$$2\begin{array}{l} CH_2-CO_2H \\ | \\ CH_2-CONR_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-CO.NR_2 \\ | \\ CH_2-CO.NR_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2-CO_2H \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{array}.$$

Verbb.: a. *Succin-p-tolilsäure*, $HO.CO.C_2H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 179—180° beim langsamen Erhitzen; weifse Nadeln aus A.). — b. *Succin-p-tolil*, $C_2H_4:(CO)_2:N.C_6H_4.CH_3$ (F. 151°, glänzende Nadeln aus A.; ll. in A.; wl. in Ä., Lg.), schon früher von Sell u. a. dargestellt. — c. *Succin-p-tolylamid*, $NH_2.CO.C_2H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 207°, statt nach v. Bechi 148°, perlmutterglänzende Blättchen und Nadeln aus A.). — d. *Succin-β-naphtilsäure*, $HO.CO.C_2H_4.CO.NH.C_{10}H_7$ (F. 184—185° unscharf, langsam erhitzt; nach Pellizzari u. Matteucci F. 190—192°; Nadeln aus A.). — e. *Succin-β-naphtil*, $C_{14}H_{11}NO_2$ (F. 183°; nach Pellizzari und Matteucci F. 180°; weifse Nadeln aus A.). — f. *Succin-β-naphtylamid*, $H_2N.CO.C_2H_4.CO.NH.C_{10}H_7$ (F. 219°, perlmutterglänzende Tafeln aus h. A.). — g. *Succin-o-nitroanilsäure*, $HO.CO.C_2H_4.CO.NH.C_6H_4.NO_2$ (F. 132—132,5°, gelbliche Nadeln aus A.). — h. *Succin-o-nitroanil*, $C_{10}H_8N_2O_4$ (F. 155,5—156°, gelbliche Nadeln aus A.), schon von Hübner dargestellt. — i. *Succin-o-carboxyanilsäure*, $HO.CO.C_2H_4.NH.C_6H_4.CO_2H$ (F. 178°, weifse Täfelchen; ll. in A., Eg.; l. in h. W., h. Chlf.), mittels Anthranils. u. Bernsteinsäureanhydrid. — k. *Succin-o-carboxyphenylamid*, $C_{11}H_{12}N_2O_4$ (F. 191°; amorph; ll. in A.). — l. *Succinmethylanilsäure*, $HO.CO.C_2H_4.CO.N(CH_3)C_6H_5$ (F. 91—92,5°, sll. in A.). — m. *Succinmethylanilid*, $C_2H_4[CO.N(CH_3)C_6H_5]_2$ (F. 154,5—155°, weifse Nadeln, konzentrisch; aus h. A.). — n. *Succindiphenylaminsäure*, $HO.CO.C_2H_4.CO.N(C_6H_5)_2$ (F. 116,5°, statt nach Piutti F. 119°; weifse Nadeln; konzentrisch; aus Bzl.-Lg.). — o. *Succintetraphenyldiamid*, $C_2H_4[CO.N(C_6H_5)_2]_2$ (F. 231°, statt nach Piutti 234°, undeutliche Krystalle aus A.).

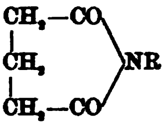
$$\begin{array}{l} \text{I.} \\ R.CH-CO.NHX \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} \text{II.} \\ R.CH-CO_2H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2-CO.NHX \end{array}$$

IV. Über substituierte Glutarsäuren. 1. Über Anile und Anilsäuren von Glutarsäuren. Zur Charakterisierung aliphatischer Dicarbonss. empfahl Vf. (95. II. 18) die Darst. von aromatisch substituierten Aminsäuren und Imiden dieser Säuren. Scharf ist diese Methode bei Bernsteinss., schwierig dagegen bei unsymmetrisch substituierten Glutarss. infolge der Bildung eines Gemisches zweier isomerer Säuren. Diese Isomeren (I. und II.) werden durch Wasserabspaltung in ein u. dasselbe Imid übergeführt.

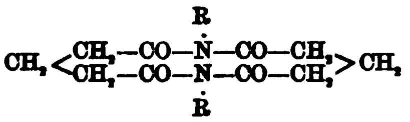
Ähnliche Erscheinungen beobachtete Vf. unter den substituierten Bernsteinss. nur bei der symmetrischen Methyläthylbernsteins. Daſs bei den asymmetrisch substituierten Bernsteinss. diese Isomerieerscheinungen noch nicht nachgewiesen sind, hat wohl darin seinen Grund, daſs die bei ihnen stärker ausgeprägte Asymmetrie die Anlagerung der Basen an das Anhydrid ausschlieſslich oder wenigstens sehr überwiegend in einem bestimmten Sinne verursacht.

Die einfachen Anile (III.) entstehen oft nahezu quantitativ durch Behandeln der Anilss. mit Acetylchlorid. Die dimolekularen Anile (IV.) werden am besten durch Sd. (einige Minuten) der Anilss. im Vakuum erhalten.

III.



IV.



Die polymeren Anile unterscheiden sich von den monomolekularen Verbb. durch höheren F., abweichende Löslichkeitsverhältnisse und Beständigkeit gegen verseifende Mittel. Die früher (95. II. 97) als einfach beschriebenen Anile der Dimethylglutars. sind dimolekular. Ebenso sind die Anile der α-Methylglutarsäure wahrscheinlich dimolekular, jene der α-Äthylglutars. monomolekular.

2. Über symmetrische α-α_1-Dimethylglutarsäuren. (In Gemeinschaft mit **W. Singhof.**) Verbb.: a. *Monomolekulares Tolil*, $C_{14}H_{17}NO_5$ (F. 120°, Prismen und Rhomben; ll. in Ä., Eg., Chlf.; l. in k. A., Bzl.; swl. in Lg.). — b. *Dimolekulares Tolil*, $C_{28}H_{34}N_2O_4$ (F. 237°, statt 233°, weiſse, seidenglänzende Nädelchen aus A.; ll. in w. A., Eg.; wl. in Bzl., Chlf.; swl. in Ä., Lg.). — c. Der *Methylen-* und *Äthylenester* der *fumaroiden Dimethylglutarsäure* (gelbliche Öle; zerfallen bei der Dest.) werden mittels alkoh. Kali zu reiner fumaroider Dimethylglutarsäure verseift (entsprechend dem Verhalten der Salze der Säuren und nicht jenem des Anhydrids beider SS., welches beim Kochen mit W. oder Alkalien ausschlieſslich die maleïnoide Säure liefert). — d. *Dioxydimethylglutarsäure*, HO.CO—C(CH_3)(OH)—CH_2—C(CH_3)(OH)—CO_2H (F. 98°, statt nach Zelinsky 103—104°; wasserhelle, trikline Krystalle; tafelig).

3. Über symmetrische α-α_1-Diäthylglutarsäuren. (In Gemeinschaft mit **W. Singhof.**) Vf. erhielt die in zwei Isomeren auftretenden symmetrischen α-α_1-Diäthylglutarss. u. a. nach Dressel durch Äthylierung des Dicarboxyglutarsäureesters. Das resultierende, halb krystallinische, halb ölige Gemisch lieferte: a. eine *hochschmelzende Säure* (F. 118—119°; nach Zelinsky F. 117°; baumartig verzweigte Prismen aus W.; stark glänzende Prismen aus h. Lg.; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.; all. in Eg.; zwl. in Lg.; elektrische Leitfähigkeit nach Pfaff: K = 0,005 342; nach Bethmann: K = 0,0055). — b. *Niedrig schmelzende Säure* (F. 76—78°, undurchsichtige, warzenförmige Krystallaggregate; leichter l. in W. und Lg., als die isomere Verb.; elektrische Leitfähigkeit: K = 0,005 95); ist vielleicht noch ein Gemisch der beiden Isomeren.

Die mittels des öligen Anhydrids der Diätylglutarsäuren dargestellten Aminss. führten bei der Verseifung zu einem Säuregemisch. — Verbb.: a. *p-Tolilsäure*, $C_{16}H_{23}NO_3$ (F. 179—180°, Krystalle aus Chlf.). — b. *Anilsäure* $C_{15}H_{21}NO_3$ (F. 133 134°, silberglänzende Nädelchen aus verd. A.). — c. *Monomolekulares p-Tolil*, $C_{16}H_{21}NO_2$ (F. 76—82° unscharf; Rhomben aus sd. Lg.). — d. *Dimolekulares p-Tolil* (F. 176 bis 178°, silberglänzende Nadeln aus sd. Chlf.).

4. Über α-Methylglutarsäure. (In Gemeinschaft mit **A. W. Titherley.**) Die Darst. der *α-Methylglutarsäure* (K. 222°, bei 61 mm; F. 77—78° in Überein-

stimmung mit W. Wislicenus, Krekeler, Bischoff und Jaunsnicker; Prismen) geschah durch Behandeln von Natriummethylmalonsäureester (alkoh. Lsg.) mit *β*-Jodpropionsäureester u. Kochen des resultierenden *α-Methylcarboxylglutarsäureesters*, $C_{13}H_{22}O_6$ (K. 164,5—165° bei 15 mm; farbloses, dickflüssiges Öl) mit Salzs. Derivate derselben: a. *Anhydrid*, $C_6H_8O_3$ (K. 272—275°, farbloses Öl). — b. *Anilsäuren*, Gemenge der beiden möglichen SS. von den FF. 114—115° (ziemlich scharf) und ca. 100°. — c. *Dimolekulares Anil*, $C_{24}H_{26}N_2O_4$ (F. 175—176°, Nädelchen aus verd. A.; zll. in Eg.; wl. in Ä., Bzl.), aus dem Anilsäuregemisch durch Sd. (2—3 Min.). — d. *p-Tolilsäuren*, perlmutterglänzende Blättchen von den FF. 98—99° (ll. in A., Eg.; wl. in Bzl.) und 126° (weniger l.); mittels Ä. getrennt. — e. *Dimolekulares p-Tolil*, $C_{26}H_{30}N_2O_4$ (F. 170°, Nadeln aus A.), aus beiden p-Tolylss. durch Erhitzen (Sd.; ca. 3 Minuten). — f. *β-Naphtilsäuren*, $C_{16}H_{17}NO_3$ (F. 115—119°, Täfelchen aus A.), Gemisch beider SS. — g. *Dimolekulares (?) β-Naphtil*, $C_{32}H_{30}N_2O_4$ (F. 166—169°, Nadeln aus A.).

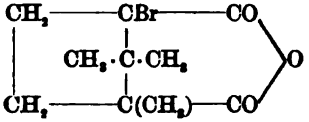
5. Über *α*-Äthylglutarsäure. (In Gemeinschaft mit **A. W. Titherley.**) Die Darst. der *α-Äthylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$ (F. 60,5° statt nach Hell und Glöckler 54°; K 194—196° bei 30 mm unter etwas Anhydridbildung; elektrische Leitfähigkeit: K = 0,005 852; Krystalle aus Bzl.-Lg.; ll. in W., Bzl., A.; fast unl. in Lg.) geschah aus Natriumäthylmalonsäureester und *β*-Jodpropionsäureester und Verseifen des entstandenen *α-Äthylcarboxylglutarsäureesters*, $C_{14}H_{24}O_6$ (K. 180° bei 25 mm; farbloses, dickflüssiges Öl). — Derivate: a. *Anhydrid*, $C_7H_{10}O_3$ (K. 275°, farbloses Öl). — b. *Anilsäuren*; das *höher schmelzende* Isomere $C_{13}H_{17}NO_3$ (F. 154,5°, Nadelfedern aus verd. A.) rein gewonnen. — c. *Anil* (F. 167—168°, seidenglänzende Nädelchen aus A.). — d. *p-Tolilsäuren*, getrennt durch k. Bzl.; höher schm. S. (F. 145,5°, glänzende Blättchen aus verd. A.); niedriger schm. S. (F. 119—120°, Blättchen aus Bzl.-Lg. einige Tropfen A.; löslichere Verb.) — e. *p-Tolil*, $C_{14}H_{17}NO_2$ (F. 94—95°, weiße, baumwollenfaserartige Krystalle aus verd. A.). — f. *β-Naphtilsäuren*. mittels verd. A. getrennt; F. 142—143° (silberglänzende Schüppchen, ll. in A., Eg.; wl. in Ä., Bzl.) und F. 129,5° (federartige, perlmutterglänzende Krystalle; leichter l. Verb.). — g. *β-Naphtil*, $C_{17}H_{17}NO_2$ (F. 127,5°, Nadeln aus verd. A.).

6. Über *α*-Isopropylglutarsäure. (In Gemeinschaft mit **A. W. Titherley.**) Dieselbe wurde nur in unreinem Zustande gewonnen, da der aus *β*-Jodpropionsäureester und Natriumisopropylmalonsäureester erhaltene *α-Isopropylcarboxylglutarsäureester* (K. 197° bei 33 mm; dickes, farbloses Öl) bei der Verseifung hauptsächlich den sauren *Diäthylester der Isopropylcarboxyglutarsäure*, $C_{13}H_{22}O_6$ (F. 68—69°, fächerförmig, spitz zulaufende Platten aus essigsaurer Lsg.) giebt, so daſs das Isopropyl die benachbarten Carboxäthyle bis zu einem gewissen Grade vor der Verseifung schützt.

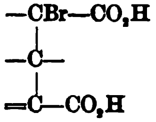
7. Über *αα$α_1$*-Trimethylglutarsäure. (In Gemeinschaft mit **E. Ziegler.**) Daſs die aus *α*-Bromisobuttersäureester und Silber entstehende S. in der That die *αα$α_1$ Trimethylglutarsäure*, HO.CO—CH(CH_3)—CH_2—C(CH_3)$_2$—CO_2H (F. 96—97°; elektrische Leitfähigkeit: K = 0,003 52; Hell und Waldbauer; Victor Meyer und Vf.) ist, wurde vom Vf. durch ihre Synthese aus Mesitonsäure (*αα*-Dimethyllävulinsäure, CH_3—CO—CH_2—C(CH_3)$_2$—CO_2H, bewiesen. Vf. lagerte an letztere durch längere Einw. (8 Tage) von Blausäure diese an, verseifte das entstandene Cyanhydrin zu dem schon früher von V. Meyer und Vf. erhaltenen Lakton der Oxytrimethylglutarsäure (F. 103—104°) und reduzierte dieses dann mittels HJ zu *αα$α_1$*-Trimethylglutars. Somit ist auch bewiesen, daſs eine dreifachmethylierte Glutars. ein niedrigeres Leitungsvermögen haben kann als die Stammsubstanz. Mit Anilin liefert das Anhydrid (Bzl-Lsg.) die *Anilsäure*, $C_{14}H_{19}NO_3$ (F. 165°, weiße, asbestähnliche Nadeln; ll. in A.; wl. in Ä.; fast unl. in W., Lg., Bzl.).

V. Über die Einwirkung von Basen auf die Anhydride der Bromsubstitutionsprodukte von Bernsteinsäuren, Glutarsäuren und Camphersäure. (In Gemeinschaft mit **Th. Schiffer** und **W. Singhof.**) Von Rupe und Maull (93. II. 75) und von Vf. und Schnell (93. II. 370) wurde gezeigt, daſs das Anhydrid der Bromcamphers. mit basischen Körpern sehr leicht bromfreie Prodd. bildet, indem zunächst Addition der Base stattfindet und darauf ein Mol. HBr unter Entstehung von substituierten Amiden der Camphans. abgespalten wird.

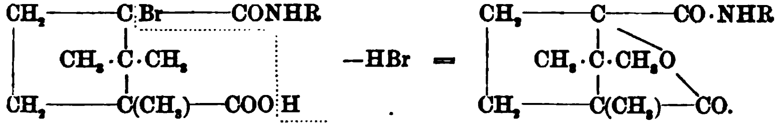
V.



VII.



VI.



Unter Zugrundelegung der Bredt'schen Campherformel ergiebt sich für das bromierte Anhydrid die Konstitution V.; durch Vereinigung mit einer Base entsteht dann zunächst eine S. (VI.) mit einem Br-Atom in γ-Stellung zum Carboxyl, die dann, wie die freie Bromcamphersäure, sofort HBr abspaltet. Da bei Bromierungen nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode, welche hier angewandt wurde, bis jetzt ausschlieſslich Ersatz von α-ständigen H-Atomen durch Br beobachtet wurde, so ergiebt sich allein die Atomgruppierung VII., d. h. die Camphersäure ist ein Glutarsäurederivat.

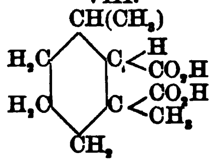
Es verhalten sich nun zum weiteren Beweise obiger Anschauung die Anhydride bromierter Glutarsäuren analog dem Bromcamphersäureanhydrid, indem ihre Lsgg. in Bzl. oder Chlf. mit 2 Mol. einer Base schon bei gewöhnlicher Temperatur das HBr-Salz der Base abscheiden und das betreffende Amid einer Laktons. liefern. Im Gegensatz hierzu addieren Bernsteinsäureanhydride wohl auch ein Mol. Base, es tritt aber bei gewöhnlicher Temperatur keine Abspaltung von HBr ein, sondern die betreffenden Aminsäuren bleiben bestehen. Es lassen sich somit Glutarsäuren und Bernsteinsäuren an diesem verschiedenen Verhalten ihrer Bromsubstitutionsprodukte unterscheiden.

Verbb.: 1. *Anilid des Oxytrimethylglutarsäurelaktons*, $C_{14}H_{17}NO_3$ (F. 97°, weiſse Nadeln aus verd. h. A.). — 2. *Amid des Oxytrimethylglutarsäurelaktons*, $C_8H_{13}NO_3$ (F. 134—135°, glasglänzende Krystalle aus sd. Bzl., h. W.). — 3. *Dibromdimethylglutarsäureanhydrid und Basen:* a. Anilid, $C_{13}H_{14}BrNO_3$ (F. 137—138°, glänzende Prismen aus A.). — b. p-Tolil, $C_{14}H_{16}BrNO_3$ (F. 172°, glänzende Prismen aus A.). — c. β-Naphtalid, $C_{17}H_{16}BrNO_3$ (F. 186°). — 4. Isodibrombernsteinsäureanhydrid und Basen: a. Dibromsuccinanils., $C_6H_5.NH—CO—CHBr—CHBr—CO_2H$ (F. 144—145° unter Zers.; weiſse, seidenglänzende Nädelchen aus Bzl.-Essigester; sll. in A.). — b. Dibromsuccinanil, $C_{10}H_7Br_2NO_2$ (F. 177°, glänzende Nadeln aus Chlf., A.), aus der vorstehenden Verb. (4. a.) mittels Acetylchlorid. — c. Brommaleïnanil, $C_{10}H_6BrNO_2$ (F. 159—160°, schwachgelbliche, seidenglänzende Nadelfedern aus A.), aus der Verb. 4. a. durch Erhitzen über F. — 5. Citradibrombrenzweinsäureanhydrid und Basen. a. Citradibrombrenzweinanilsäure, $C_{11}H_{11}Br_2NO_3$ (F. 146°, weiſse, seidenglänzende Nadeln aus Chlf.). — b. Citradibrombrenzwein-p-tolilsäure, $C_{12}H_{13}Br_2NO_3$ (F. 152°, glänzende Nadeln aus Chlf.).

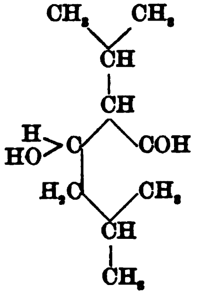
REESE LIBRARY

VI. Versuche zur Synthese einer der COLLIE'schen Camphersäureformel entsprechenden Säure. (In Gemeinschaft mit Th. Schiffer.) In der Absicht, einen Körper von der COLLIE'schen Camphersäureformel (VIII.), $C_{10}H_{16}O_4$, darzustellen, brachte Vf. zunächst Natracetessigester mit α-Bromisobutylessigsäureester in Rk. und behandelte hierauf den entstandenen *α-Acetyl-α_1-isobutylbernsteinsäureester*, $C_{14}H_{24}O_5$, mit konz. H_2SO_4. Die hierdurch bewirkte Abspaltung von zwei Äthoxylen und einem Mol. W. führte zu dem Kondensationsprod. $C_{10}H_{14}O_4$ (F. 178—179°, glänzende Nadeln aus Bzl.-Lg.), das sich von der Camphers. durch ein Minus von 2H unterschied. Dasselbe besitzt jedoch nicht den Charakter einer zweibasischen ungesättigten S., und konnte dessen Konstitution nicht ermittelt werden. (LIEBIG's Ann. **292**. 132—243. 15/7. [8/6.].) WACHTER.

VIII.



A. Reychler, *Über die Kondensationsprodukte des Isovaleraldehyds.* Veranlafst durch die Mitteilung von L. KOHN (**96**. I. 992) berichtet Vf. über seine denselben Gegenstand betreffenden Verss. 175 g Isovaleraldehyd wurden 3—4 Stdn. mit K_2CO_3 erhitzt und das Reaktionsprod. fraktioniert. Unter 170° ging der gröfste Teil unveränderten Aldehyds über, welcher von neuem behandelt wurde. Die Kondensationsprodd. wurden in PAe. gelöst, das Filtrat fraktioniert, dasjenige, was über 140° überging, wurde im Vakuum (20—25 mm) destilliert. Zwei Fraktionen, K_{20}. 140—145° u. 145—152°, hatten die Zus. $C_{10}H_{20}O_2$, Molekulargewicht 161 (ber. 172), D^{22}. 0,8962 u. 0,8985, n_D 1,429 95 und 1,431 66. Vf. hält dieses Hauptprod. der Kondensation von Isovaleraldehyd für ein Aldol von möglicherweise nebenstehender Formel. Eine derartige Verb. würde zur Citronellalgruppe gehören u. würde daher einen Übergang vom Isovaleraldehyd zu den Terpenen bilden. — Bei der Darst. des Isovaleraldehyds wurden hochsiedende Prodd. erhalten. Die Zus. einer Fraktion K_{20}. 137—141°, D^{22}. 0,835, war $C_{15}H_{32}O_2$. Dieses Produkt entspricht vielleicht dem Amylidendiamyläther, $C_4H_9.CH<^{OC_5H_{11}}_{OC_5H_{11}}$, welcher von ALSBERG untersucht und als eine Verb. mit D^7. 0,849 und K. 240 bis 255° beschrieben worden ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 970—73. 5/8.) HESSE.



A. Bourcet, *Über p-Benzoyltoluol.* Dasselbe wird durch Zusatz von 100 g Benzoylchlorid zu 1 kg Toluol und 50 g $AlCl_3$, Abdestillation des Toluols nach Behandlung mit W. und Sodalsg. und Krystallisation in schönen, 5—6 cm langen, monoklinen Krystallen erhalten. — *p-Benzylbenzylbromid*, $C_6H_5CO.C_6H_4CH_2Br$, entsteht bei Zusatz von 1 Mol. Br zu dem auf 150° erhitzten p-Benzoyltoluol, monokline Krystalle, F. 96,6°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Lg. und Toluol, giebt bei der Oxydation p-Benzoylbenzoës. — *p-Benzoylbenzylalkohol*, aus dem Bromid mit K_2CO_3 (2%ige Lsg.) erhalten, monokline Blättchen, F. 48,3°, zll. in sd. W., swl. in k. W., ll. in A. Ä., Chlf., Aceton. — *p-Benzoylbenzylacetat*, feine Nadeln, F. 36°, ll. in w. W., sll. in A., Ä., Chlf., Aceton, zers. beim Destillieren. — *p-Benzoyldiphenylmethan*, $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2C_6H_5$, aus p-Benzoylbenzylbromid, Benzol und $AlCl_3$, weifse, orthorhombische Krystalle, F. 157°, ll. in Bzl., Chlf., sd. Eg., wl. in k. Eg., A., Ä., fast unlöslich in Ligroin.

p-Benzoylbenzylidendibromid, $C_6H_5CO.C_6H_5CHBr_2$, bildet sich bei Zusatz von Brom zu p-Benzoyltoluol, welches auf 170° erhitzt ist, weifse, monokline Krystalle,

F. 86,8°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., giebt wie das Monobromid bei der Oxydation p-Benzoylbenzoës. — *p-Benzoylbenzaldehyd*, bildet sich beim Erhitzen des Dibromids mit W. und $CaCO_3$, wird aus sd. W. umkrystallisiert in weifsen Blättchen, F. 64,2°, ll. in W., A., Ä., Chlf., unl. in Lg., Bzl. und Toluol, erhalten, giebt kryst. Disulfitverb. — *p-Benzoyltriphenylmethan*, $C_6H_5CO.C_6H_4CH(C_6H_5)_2$, aus dem Dibromid beim Kochen mit Bzl. und $AlCl_3$ etc. erhalten, orthorhombische, weifse Krystalle, F. 164°, l. in w. Eg., Chlf., Bzl., wl. in Ä., A., Lg. — *p-Benzoyltriphenylcarbinol*, $C_6H_5CO.C_6H_4COH(C_6H_5)_2$, durch Oxydation einer w. Lsg. von p-Benzoyltriphenylmethan in Eg. mit Chroms. (gel. in Eg.) dargestellt, monokline Krystalle (aus Eg.), F. 158°, ll. in Chlf., Bzl., sd. Eg., wl. in A., Ä., Lg. — Über Nitroderivate des p-Benzoyltriphenylcarbinols und deren Reduktionsprodd. soll später berichtet werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 945—52. 5/8. Besançon. Fakultät d. Wiss.) HESSE.

W. van Dam, *Über die Einwirkung der Alkalihypobromite auf Succindiamid* (vgl. WEIDEL und ROITHNER, **96**. I. 1266; und BLUMENFELD, **95**. II. 722). Fein gepulvertes Succinamid wird in der berechneten Menge Kaliumhypobromit gel., die Lsg. gekühlt u. geschüttelt. Die hierbei entstehende Ausscheidung mit kalter, 10%ig. Essigsäure geschüttelt, filtriert, mit Eiswasser gewaschen und über H_2SO_4 und KOH getrocknet, liefert das von VAN LINGE beschriebene Dibromdiamid (I.) oder wahrscheinlicher II.

I.	II.
$^{H}_{Br}{>}N.CO.CH_2.CH_2.CO.N{<}^{H}_{Br}$	$NH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.NBr_2$

Wird dieses Bromamid der Einw. von Barytwasser erst in der Kälte und dann bei 30—40° unterworfen, so scheidet sich Bariumcarbonat ab. Das Filtrat, mit titrierter H_2SO_4 vom Barium befreit, liefert beim Eindampfen den bereits durch LENGFELD und STIEGLITZ bekannten *β-Laktylharnstoff*, F. 274° (LENGFELD und STIEGLITZ geben 272° an). Vf. erklärt die Bildung des Harnstoffs wie folgt: Durch Alkali wird aus dem Dibromamid KOBr und das Kaliumsalz des Monobromamids gebildet:

$$NH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.NBr_2 + 2KOH =$$
$$NH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.N{<}^{Br}_{K} + H_2O + KOBr.$$

Das letztere Salz lagert sich analog dem Monobromdiamid der Phtalsäure um in $NH_2.CO.CH_2.CH_2.NK.COBr$, diese Verb. giebt durch Einw. von W. $NH_2.CO.CH_2.CH_2.NH.COBr$, diese endlich spaltet HBr ab, um den Harnstoff $\begin{matrix}CH_2.NH.CO\\ \vert \qquad\quad \vert\\ CH_2.CO.NH\end{matrix}$ zu bilden. Man kann den substituierten Harnstoff direkt aus Succindiamid und einer alk. Hypobromitlsg. gewinnen, das Verf. ist aber nicht praktisch. Die oben erwähnte Bildung von Bariumcarbonat kann erklärt werden aus der gleichzeitigen Entstehung von β-Amidopropionsäure bei der Einwirkung von Ätzbaryt auf das Monobromamid. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 101—6. Januar. Delft. Chem. Lab. d. polytechnischen Schule.) FROMM.

S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, *Einige Beobachtungen über die Einwirkung der Hypochlorite und Hypobromite der Alkalien auf die Amide, anschliefsend an eine Arbeit von Weidel und Roithner*. Polemik gegen die Arbeit von WEIDEL u. ROITHNER (vgl. **96**. I. 1266). Vff. zitieren alle bisher über obiges Thema bekannt gewordenen Arbeiten von A. W. HOFMANN, von HOOGEWERFF und VAN DORP und von LENGFELD und STIEGLITZ und werfen WEIDEL u. ROITHNER mangelhafte Kenntnis oder mangelhafte Berücksichtigung der vorliegenden Litteratur vor. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 107—15. Juni. Delft und Amsterdam.) FROMM.

Heinrich Goldschmidt und **R. U. Reinders**, *Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Überganges von Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen. II. Mitteilung.* (Forts. von S. 244.) Diazoamidobenzoltoluol wird durch salzsaures Anilin in Anilinlsg. nicht in p-Toluolazoanilin umgewandelt, sondern giebt unter vorherigem Übergang in Diazoamidobenzol Amidoazobenzol. In Toluidinlsg. wird durch salzsaures Toluidin das Diazoamidotoluol in den o-Amidoazokörper verwandelt. Die Geschwindigkeitskonstante ist proportional der Konzentration des salzsauren Salzes und hat für bestimmte Konzentration nur den neunten Teil des Wertes der Konstanten des salzsauren Anilins. Statt des salzsauren Anilins als katalytischer Substanz wurde das dichloressigsaure und das trichloressigsaure Anilin angewandt, u. die Geschwindigkeit der Umwandlung des Diazoamidobenzols in Anilinlsg. wurde bestimmt. Es ergaben sich für die Geschwindigkeitskonstanten bei gleicher Molekülkonzentration der drei Salze die Werte:

Salzsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure
0,006	0,002 05	0,004 37.

Diese Werte stehen zu einander in nahezu demselben Verhältnis, wie die Inversionsgeschwindigkeiten der drei Säuren. Daraus folgt, dafs nicht die Anilinsalze selbst die katalytisch wirksamen Stoffe bei der Umwandlung der Diazoamidokörper sind, sondern die daraus abgespaltenen Säuren, deren elektrolytische Dissociation in Anilinlsg. zwar weit geringer ist als in wss. Lsg., aber doch wahrscheinlich bei den einzelnen SS. dasselbe Verhältnis zeigt, wie in wss. Lsg. Dafs die Anilinsalze in Anilinlsg. in Anilin und S. gespalten sind, geht daraus hervor, dafs z. B. aus einer Lsg. von p-Nitrobenzoës. in Dimethylanilin nicht ein Salz, sondern die freie Säure krystallisiert. Auch ist die Spaltung eines Anilinsalzes in Anilinlsg. ganz analog der Spaltung eines Hydrates in wss. Lsg. So wie die Löslichkeit Krystallwasser enthaltender Salze nach Goldschmidt (**95**. II. 146) durch Auflösung eines dritten Stoffes erhöht wird, wird auch die Löslichkeit von Anilinsalzen in Anilin oder von Toluidinsalzen in Toluidin durch die Ggw. fremder Stoffe, z. B. Pikrins., Campher, Menthol, Acetanilid, in der Lsg. erhöht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1899—1907. 27/7. Amsterdam.) Bodländer.

H. Baucke, *Über Phenylpropiolsäureamid.* Durch Einwirkung von bei —3° gesättigter, wss. NH_3-Lsg. auf Phenylpropiolsäureester bei 8° in einer Bombe entsteht Phenylpropiolsäureamid, F. 102°, welches durch unterbromigsaures Kalium nach der Gleichung:

$$C_6H_5.C:C.CO.NH_2 + KOBr = C_6H_5.C:C.CO.NKBr + H_2O$$

in das Bromamid der Phenylpropiolsäure, weifser Nd., verwandelt wird. Vf. führt die in obiger Gleichung gegebene Kaliumverb. in die entsprechende Silberverb. über u. analysiert die letztere. Trotz mehrfach abgeänderter Verss. gelingt es nicht, das Bromamid durch KOH in das Amin, $C_6H_5.C:C.NH_2$, überzuführen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 123—27. Delft. Lab. d. polytechn. Schule.) Fromm.

H. Baucke, *Einwirkung des Ammoniaks auf die Ester der Phenyldibrompropionsäure.* Werden die Ester der Phenyldibrompropions. mit bei 0° gesättigter NH_3-Lsg. in einer Bombe auf 45° erwärmt, so entstehen das bereits bekannte Monobromzimmtsäureamid, F. 118°, wl. in PAe., und *Monobromzimmtsäureäthylester*, ll. in PAe., K_{28}. 179—180°. Dieser Ester ist ein Gemenge der beiden Stereoisomeren, denn er wird durch KOH zu α-Bromzimmtsäure und zu α-Bromallozimmtsäure verseift. — Wird die Einw. des NH_3 im oben beschriebenen Experiment über mehrere Tage verlängert, so entsteht das *Amid der Aminozimmtsäure*, $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO.NH_2$, F. 172°, und zwar nur in einer Form, welche der α-Säure entspricht. Durch be-

sondere Verss. stellt Vf. fest, daſs der Ester der α-Allobromzimmtsäure durch die Einw. von NH_3 in das Amid der α-Bromzimmts. durch NH_3-Lsg. verwandelt wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 128—34. Delft. Lab. d. polytechn. Schule.) FROMM.

A. Haller und **Minguin**, *Über Camphersäuremononitril, dessen Anhydrid und Anilid.* Vff. haben die Einw. von Acetylchlorid auf Isonitrosocampher untersucht und sind dabei zu ähnlichen Resultaten wie ODDO und LEONARDI (S. 354) gelangt. Obwohl der von diesen Forschern angewandte Isonitrosocampher nach einer anderen Methode, als von den Vff. dargestellt wurde, und obwohl zwischen den von beiden Seiten erhaltenen Verbb. von der Zus. $C_{20}H_{28}N_2O_3$ u. $C_{10}H_{15}NO_2$ geringe Differenzen bestehen, werden die Prodd. von den Vff. für identisch gehalten. — Beim Erhitzen gleicher Moleküle Acetylchlorid und Isonitrosocampher, F. 152°, $[\alpha]_D = +196{,}86$, entwickelt sich HCl, der gefärbte Rückstand wird mit Ä. behandelt, wodurch ein unl. Prod. von der Zus. $C_{20}H_{28}N_2O_3$ abgeschieden wird. In Lsg. befindet sich eine in Sodalsg. l. M. von der Formel $C_{10}H_{15}NO_2$, welche durch alkoh. KOH in Camphers. und NH_3 verwandelt wird. Diese Verb. ist das *Mononitril der Camphersäure*, F. 149—150°, $[\alpha]_D + 67{,}70$, welches mit der von HOOGEWERFF und VAN DORP (**96**. I. 156) erhaltenen *Cyanlauronsäure* identisch ist. Die Verb. $C_{20}H_{28}N_2O_3$, F. 175 bis 176°, $[\alpha]_D + 54° 79'$, ist das Anhydrid dieses Nitrils, denn sie wird beim Verseifen in 2 Mol. Nitril zerlegt, andererseits verwandeit sich das Nitril beim Erhitzen mit 1 Mol. Phenylisocyanat in das Anhydrid unter Bildung von CO_2 und Diphenylharnstoff. Beim Erhitzen auf 160° entsteht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Anhydrid des Camphersäurenitrils}}{C_8H_{14}{<}{}^{CN}_{CO-O-OC}{}^{NC}{>}C_8H_{14}} + CO{<}{}^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} = 2\Big[\underset{\text{Anilid}}{C_8H_{14}{<}{}^{CN}_{CONHC_6H_5}}\Big] + CO_2$$

ein Anilid des Camphersäurenitrils, F. 197°, $[\alpha]_D + 62{,}6°$. In einer Tabelle stellen Vff. die FF. sowie $[\alpha]_D$ der von ihnen dargestellten Verbb. mit denen von ODDO u. LEONARDI (l. c.), sowie von HOOGEWERFF und VAN DORP für die entsprechenden Verbb. angegebenen Eigenschaften zusammen, wobei nur geringe Differenzen sich ergeben. — Die Bildung der beiden Verbb. $C_{20}H_{28}N_2O_3$ und $C_{10}H_{15}NO_2$ aus dem Isonitrosocampher erklären Vff. damit, daſs durch den Eintritt eines negativen Radikals in die CH_2-Gruppe der Gruppe ${<}{}^{CH_2}_{|\;CO}$ die Bindung der CH_2-Gruppe mit der CO-Gruppe wenig beständig wird, und daſs eine molekulare Umlagerung unter dem Einfluſs des Acetylchlorids im Sinne der Gleichung:

$$C_8H_{14}{<}{}^{C=NOH}_{|\;CO} = C_8H_{14}{<}{}^{CN}_{CO_2H}$$

stattfindet. Das Anhydrid bildet sich infolge der weiteren, dehydratisierenden Einw. des Acetylchlorids. Ähnlich wie der Isonitrosocampher verhält sich der Cyancampher, aus welchem bei Einw. von KOH die Cyancamphols., die höhere homologe S. des Camphersäurenitrils, entsteht. Unter dem Einfluſs von Phenylisocyanat bildet sich aus dieser S. auch ein dem vorher beschriebenen Säureanhydrid homologes Anhydrid. — Vff. gedachten vorstehende Unters. weiterzuführen, um die Aminocamphols. $C_8H_{14}{<}{}^{CH_2NH_2}_{COOH}$ zu erhalten, aus welcher dann unter Einw. von salpetriger S. ein Campholid, $C_8H_{14}{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}O$, entstehen muſs, welches entweder identisch oder isomer mit dem früher beschriebenen Campholid sein muſs. Da diese Rkk. bereits von ODDO und LEONARDI ausgeführt sind, wobei ohne Zweifel ein Campholid erhalten wurde, so sollen andere Derivate des Camphersäurenitrils dargestellt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 216—20. [27/7.*].) HESSE.

J. Minguin, *Krystallographische Eigenschaften einiger aromatischer Alkyl*... In einer früheren Mitteilung (Seite 381) wurden einige Verbindungen beschri... welche durch Einwirkung von Natriumcampher auf aromatische Aldehyde ... stehen. Durch Reduktion derselben entstehen Alkylcampher, welche mit den ... Einw. von Alkyljodiden auf Natriumcampher entstehenden Verbindungen (... HALLER, 91. II. 349—350) identisch sind. — *Benzylcampher*, $C_8H_{14}<{CH-CH_2... \atop CO}$ orthorhombische Prismen von 99° 05′, b : h = 1000 : 857. — *Anisylcam*... $C_8H_{14}<{CH-CH_2.C_6H_4.OCH_3 \atop CO}$, Prismen von 105° 45′, b : h = 1000 : 675,1. ... beobachteten Flächen sind m, g^1, g^3, a^1, e^1, $b^{1/2}$. — *Methylsaligenylcampher*. D... der vorhergehenden Verb. isomere Körper krystallisiert im orthorhombischen Sy... Die geometrischen Konstanten konnten nicht bestimmt werden. — *Äthylsali*... *campher*, $C_8H_{14}<{CH-CH_2C_6H_5-OC_2H_5 \atop CO}$, orthorhombische Prismen, der Winkel ... Prismas ist 110°, b : h = 1000 : 222,9, die beobachteten Flächen waren m, g, g^3, $e^{1/2}$, a^1. — Hemiëdrische Flächen wurden nicht beobachtet. Im übrigen lassen ... ähnliche Bemerkungen wie zur vorigen Arbeit machen. — Die Reduktionsprod... orthorhombisch, auch wenn der Ausgangskörper monoklin ist. Die beiden H-A... scheinen daher die Symmetrie zu vergrößern. (C. r. d. l'Acad. des sciences ... 248—49. [27/7.*].) H...

N. Kromer, *Über ein in Adonis aestivalis L. enthaltenes Glykosid.* Die ... vor der Blüte gesammelte Pflanze wurde getrocknet, zerkleinert und mit 96%... bei 60° extrahiert. Die nach Abdestillieren des A. (im Vakuum) erhaltenen ... sauren, grünen Rückstände wurden in gleichen Teilen W. gel. und nacheinander ... PAe., Ä. und Chlf. ausgeschüttelt. In der Chlf.-Lsg. ist das Glykosid enth... (Nachweis: bitterer Geschmack und Fällung mit Gerbs. aus wss. Lsg.); aus dem ... gewinnt man durch Verdunsten des Chlfs. einen gelbbraunen Rückstand, welcher ... PAe. behandelt, dann in wenig A. gel. und mit absol. Ä. fraktioniert gefällt ... Die letzten in W. l. glykosidhaltigen Ndd. werden mit Quarzsand vermischt u. ... Ä. extrahiert. Dem Sand wird schließlich das Glykosid mittels A. entzogen. ... bildet ein gelbes, amorphes, in W. l. Pulver (Ausbeute 0,216%), $C_{35}H_{60}O_{18}$, ... sich mit verd. Mineralss. u. wird durch $FeCl_3$-haltige konz. H_2SO_4 grün, dann ... zuletzt braun. Konz. HNO_3 färbt es rot; in Eg. gel. und mit 1 Tropfen ... überschichtet, entsteht eine rote Zone, welche beim Umschütteln in eine ... orangerote, zuletzt gelbe Färbung übergeht. Das Glykosid wirkt nach Ko... 200-mal schwächer auf das Herz, als Adonidin (aus Adonis vernalis). Wahrscheinlich ... ist es mit dem von TAHARA in Adonis amarensis entdeckten *Adonin* (Zus. $C_{24}H$... mit konz. HNO_3 oder Salpeteressigs. blaue Färbung) identisch. (Arch. der Ph... **234**. 452—58. 3/8. [17/5.] Dorpat. Pharm. Univ.-Inst.) v. So...

N. Orlow, *Über die Alaune stickstoffhaltiger Basen.* KIRSCHMANN hat ... Fähigkeit eines im Samen von Heracleum asperum enthaltenen Alkaloids, ... Alaun zu bilden, eine Methode zur Gewinnung desselben ausgearbeitet, welche ... einer allgemeineren Anwendbarkeit für fähig hält. Die Brauchbarkeit dieser M... für eine Anzahl Alkaloide wird vom Vf. bestätigt. Die Arbeitsweise war folgende: ... Eine aus den Lsgg. eines Alkaloidsulfats und Aluminium- (oder Chrom-) sulfats ... gestellte Mischung wurde bei mäßiger Wärme (nicht über 50°) auf ein kleines V... eingedampft und zum Krystallisieren an einem kühlen Ort hingestellt. Hatte ... ein Alkaloidalaun gebildet, so schieden sich nach kürzerer oder längerer Zeit ... sche Krystalle ab (namentlich auf Zusatz eines Kaliallaunkrystalles). Diejenigen ... welche unter diesen Bedingungen keine Alaunverb. abschieden, gaben bei ...

Konzentration Krystallisationen von Aluminiumsulfat, event. vermischt mit Sulfaten der Alkaloide. Nach diesem Verf. gelang die Darst. von *Alaunen des Piperidins, Coniins, Ecgonins, Cocaïns, Atropins, Chinins, Sparteïns*, während aus Pyridin, Pilocarpin, Berberin, Morphin, Codeïn, Chelerythrin keine Alaune erhalten wurden. Bei den Verss. wurde häufig mit sehr geringen Alkaloidmengen (0,06—0,03 g) gearbeitet. Alle alaunbildenden Alkaloide leiten sich hiernach vom Hydropyridin ab, während die Derivate des Pyridins selbst keine Alaune bilden.

Während Harnstoff keinen Alaun bildet, konnte aus *Allylcyanamid* (aus Thiosynamin durch Einw. von PbO oder HgO erhalten) ein leicht krystallisierender *Alaun* erhalten werden, indem Allylcyanamid, in verd. H_2SO_4 gel. u. mit $Al_2(SO_4)_3$ versetzt, zur Sirupkonsistenz bei 30—40° eingedampft und 12 Stunden zum Krystallisieren hingestellt wurde *Aluminiumalaun des Asparagins*, $(C_4H_8N_2O_3)_2H_2SO_4.Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, oktaëdrische Krystalle. (Pharm. Z. f. Rufsland **35**. 465—68. 21/7.; 481—84. 28/7.; 497—98. 4/8. Kasan. Pharm. Univ.-Lab.) v. Soden.

H. Kiliani, *Über den Milchsaft von Antiaris toxicaria*. Dieser Milchsaft heifst in Indien „Ipooh“ und dient bekanntlich zur Bereitung eines starken Pfeilgiftes. Wirksamer Bestandteil ist das Antiarin. Von diesem Glykosid wurden 10,6 g aus 3,5 kg des dünnflüssigen, hellen, naturellen Saftes gewonnen, während 30 kg des direkt im Urwalde mittels Sonnenwärme stark eingedickten, schwärzlichen Saftes nur 39 g gaben. Durch Behandlung des Milchsaftes mit Ä., 95%ig. A., absol. A. etc. wurden folgende Körper isoliert: 1. *Antiarol*, $C_6H_2(OH)(OCH_3)_3$, F. 146°, lange Nadeln oder Blättchen, ist identisch mit dem von Will beschriebenen 1,2,3-Trimethyläther des 1,2,3,5-Phentetrols; *Benzoylderivat*, glänzende Nadeln, F. 117°. — 2. *Krystallisiertes Antiarharz*, $C_{24}H_{36}O$ (?), seidenglänzende Nadeln, F. 173,5°. — 3. *Antiarin*, $C_{27}H_{42}O_{10} + 4H_2O$, rautenförmige Blättchen oder zugespitzte Tafeln, F. ca. 225°, färbt sich mit eisenhaltiger H_2SO_4 anfangs intensiv goldgelb, dann gelbrot. Antiarin wird mit verd. h. HCl (1 Tl. Glykosid, 8 Tle. 50%ig. A., 2 Tle. HCl von D. 1,19, 1½ Stdn. auf Wasserbad erhitzen) in *Antiarigenin* und *Antiarose* (isomer mit Rhamnose) gespalten:

$$C_{27}H_{42}O_{10} = C_{21}H_{30}O_5 + C_6H_{12}O_5.$$

Antiarigenin bildet glänzende Nadeln aus w. $CH_3.OH$, F. ca. 180°, giebt mit eisenhaltiger H_2SO_4 dieselbe Rk. wie Antiarin, jedoch mit grüner Fluoreszenz. Die Antiarose liefs sich nicht krystallisieren. Durch Eintrocknen ihrer Lsg. im Vakuum, Behandeln mit doppeltem Gewicht Br in wss. Lsg. und Schütteln verschwindet das gebildete Halogen. Die Fl. wird dann in einer flachen Schale unter kräftigem Umrühren mit Ag_2O versetzt, wobei in dem Mafse, wie die vorhandene HBr neutralisiert wird, das überschüssige Br verdunstet. Aus dem farblosen, im Vakuum über H_2SO_4 eingedickten dünnen Sirup scheidet sich das *Lakton der Antiaronsäure*, $C_6H_{10}O_5$, aus, derbe Prismen aus h. W., $[\alpha]_D$ —30°. (Arch. der Pharm. **234**. 438—51. 3/8. [17/6.] München.) v. Soden.

Fritz Wischo, *Kurze Bemerkungen über Rutin*. Rutin (aus Rautenkraut) und Quercitrin sind bekanntlich wahrscheinlich isomere Verbb., u. dürfte beiden die von Herzig für Quercitrin aufgestellte Formel $C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O$ zukommen. Das aus Rutin mit verd. Mineralss. gewonnene Spaltungsprod. differiert in einigen physikalischen Eigenschaften von dem auf gleiche Weise aus Quercitrin dargestellten Quercetin und wird daher richtiger *Isoquercetin* genannt. Letzteres zeigt eine geringere Löslichkeit als Quercetin und färbt sich (in Lsg.) mit $FeCl_3$ schmutziggrün, beim Erwärmen ziegelrot; Quercetin hingegen k. schön dunkelgrün, w. schön dunkelrot. (Pharm. Post **29**. 333. 2/8.) v. Soden.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Axel Holst, *Untersuchungen über die Wohnungen des Arbeiterstandes in Chri-stiania.* Auf Veranlassung der städtischen Gesundheitskommission in Christiania Verfasser die hygienischen Wohnungsverhältnisse daselbst studiert, und teilt die sultate seiner Erhebungen in der vorliegenden Abhandlung mit. Letztere erstr sich hauptsächlich auf die Übervölkerung der Wohnungen, deren sanitäre Mängel die Mietsbeträge. Diese hygienische Studie, die sich in einem kurzen Referat n zusammenfassen läfst, kann angelegentlichst zum Lesen empfohlen werden. (Ar Hyg. **26**. 109—61.) PROSKAUER.

A. Serafini, *Über die Appert'schen durchlöcherten Scheiben als Lüftungsm* Vf. hat experimentelle Unterss. angestellt 1. über die Wirkung der APPERT'sch Scheiben bei Lüftung der Wohnungen, 2. über ihren Einflufs auf den Luftzut durch andere Wege (Fufsböden, Baumaterialien), 3. über die Luftströmungen u Temperaturveränderungen, die durch die APPERT'schen Gläser hervorgerufen wer 4. über den Einflufs, den letztere auf die Beleuchtung der Wohnräume ausüben.

Es steht nach Vf. aufser allem Zweifel, dafs die genannten Scheiben den Ein der frischen Luft begünstigen, jedoch entsprechen sie nicht einer der wichtig Anforderungen an einen guten Ventilationsapparat, nämlich derjenigen der Zufüh einer dem Bedarf entspr. Menge, und verhindern aufserdem nicht, dafs durch and Wege schon verdorbene Luft in den Raum eindringt. Die APPERT'schen Schei können also nur in jenen Lokalen als ein wirksames Hilfsmittel der natürlichen Ve lation dienen, in denen mittels einer Ofenröhre oder irgend eines anderen Weges Aspiration gleichzeitig funktioniert, und wo die Bewohner über einen grofsen Ku inhalt verfügen, was leicht in Privatwohnungen vorkommt, für Räume jedoch, Schulen, in welchen gröfsere Mengen von Menschen dauernd sich aufzuhalten nötigt sind, nicht zutrifft. In Ermangelung etwas Besseren kann man sie in lichen Fällen allerdings in den oberen Teilen der Fenster anbringen, aber nur d wenn diese den gröfsten Teil des Lichtes direkt vom Himmelsgewölbe empfang In dicht belegten Räumen können sie dagegen nicht wirksam sein, weil sie inf Luftströmungen unerträglich werden und gleichzeitig auch wegen ihrer Oberfl zur Verminderung des Lichtes beitragen. (Arch. Hyg. **26**. 329—68. Hygien Institut. Padua.) PROSKAUER.

Dunbar, *Zur Frage über die Natur u. Behandlung eisenhaltigen Grundwa mit besonderer Berücksichtigung der Eisenausscheidung bei Privatbrunnen.* Vf. g unter Anführung einer grofsen Reihe experimenteller Belege in mehr akademisch Weise auf die Frage über die Vorgänge bei der freiwilligen und künstlichen Au scheidung des Eisens aus stark eisenhaltigem Grundwasser ein und über die Na dieses W. überhaupt, und giebt einen Überblick über die Mittel, welche zur Lö dieser Aufgabe erforderlich sind. Die Arbeit enthält in ihrem ersten Teile sehr so fältig, wenn auch nicht immer mit der nötigen Kritik ausgeführte Verss., die, angedeutet, für die Enteisenungspraxis, wie sie sich seit dem Erscheinen der Referenten (**90**. II. 825; **91**. II. 393) publizierten Arbeit erst ausgebildet hat, geringem Vorteil sein werden (vgl. noch PIEFKE, **91**. II. 764; B. FISCHER, **93**. I. LÜBBERT, **95**. II. 900).

Im zweiten Teil der Arbeit berichtet Vf. über seine erfolgreichen Bemühung ein Verf. zu finden, wodurch das W. einzelner Brunnen in solcher Weise vom Ei befreit werden kann, dafs der dazu erforderliche Apparat wenig kostspielig und kompendiös werde, dafs er in den Wohnräumen, event. in der Küche, jedenfalls ohne Errichtung einer heizbaren Bude vor Frost geschützt, aufgestellt werden kön

und dafs das Filter, welches für unentbehrlich bei der Eisenausscheidung gehalten wurde, derartig konstruiert wäre, dafs die Herausnahme des Filtermaterials aus demselben überhaupt ausgeschlossen würde. Die Auffindung eines derartigen Verfahrens entspricht in der That einem langgehegten, praktischen Bedürfnis.

Die Erklärung für die Vorgänge bei der freiwilligen oder natürlichen u. bei der künstlichen Eisenausscheidung aus Grundwasser, die von den oben gen. Autoren bereits berücksichtigt wurden, welche aber, was den ersten Teil der Frage anbetrifft, nur in den von LÜBBERT angeführten Fällen praktische Bedeutung beanspruchen, sucht Vf. durch eine Reihe von gasanalytischen Bestimmungen zu ergründen, die das längst bekannte Ergebnis lieferten, dafs die freiwillige Ausscheidung der in der Oxydulstufe vorhandenen gel. Eisenverbb. durch Aufnahme von O aus der atmosphärischen Luft erfolgt; unter gewöhnlichen Umständen giebt das W. dabei CO_2 an die überstehende Luft ab. Ist die Diffusion der CO_2 behindert, so geht der Eisenausscheidungsprozefs nach O-Zutritt trotzdem vor sich, er macht jedoch langsamere Fortschritte, als bei völlig freiem Gasaustausch, und Spuren des gebildeten Ferrisalzes bleiben dann in Lsg. Die CO_2-Entziehung ist also von ganz hervorragender Wirkg. auf die Eisenausscheidung. Vf. bespricht dann die einzelnen Verff. zur Enteisenung des Grundwassers durch Lüftung u. Filtration und erwähnt als bemerkenswert, dafs die Umwandlung der Ferrosalze in Ferrisalze bei der gelüfteten Probe eines W. trotz Vorhandenseins reichlichen Sauerstoffs und obgleich eine beträchtliche Abgabe an freier CO_2 zu verzeichnen war, doch innerhalb der ersten Stunden nur langsame Fortschritte machte und auch nach drei Stunden noch nicht vollendet ist. (Referent weist hier auf die Zahlen seiner Arbeit hin, aus denen ersehen werden kann, dafs das gelüftete, eisenhaltige Grundw. erst nach dem Durchpassieren eines Kiesfilters seinen Gehalt an gel. Eisenoxydulverbb. verloren hatte; hier spielten physikalische Vorgänge eine Rolle.) Zur Filtration des gelüfteten W. empfiehlt sich ein sogen. Prefsfilter nach DUNBAR-KRÖHNKE, in dem der Sand durch eine Ausspülvorrichtung vom Eisenschlamm befreit wird.

Das *Kröhnke'sche Enteisenungsverfahren*, welches sich für das W. einzelner Pumpbrunnen anwenden läfst, besteht in einer Ausfällung durch Zusatz von verd. Eisenchloridlsg. und Kalkw.; es genügen 1 g Fe_2Cl_6 und 5—10 g CaO auf 100 l W. Das nach dem Absetzen und Filtrieren des Nd. gewonnene W. ist völlig klar und reagiert fast neutral. Vf. sucht den hierbei sich abspielenden Vorgang in sehr ausführlicher und umständlicher, aber dabei keineswegs zutreffender Weise zu erklären, indem er schliefslich nach langen Erörterungen zu dem Schlufs kommt, dafs Eisenoxydhydrat sich bildet. Der Nd. besteht aber aus Eisenoxyduloxydhydrat u. bildet sich durch Vereinigung des ausfallenden $Fe_2(OH)_6$ mit dem durch den Kalk ebenfalls zur Ausfällung gebrachten $Fe(OH)_2$. Vf. beschreibt einige Anlagen, die zur Enteisenung des Grundw. nach diesem Verf. dienen. Derselbe widmet dann noch einige Worte der STECKEL'schen Methode (LÜBBERT, **95**. II. 900) u. wendet sich zur *Enteisenung des Wassers durch Knochenkohlenfilter.* Ein BÜHRING'sches Filter enteisente in der That ein Grundw. so lange, bis das Filter sich mit CO_2 gesättigt hatte, oder bis seine Poren von den zurückgehaltenen Substanzen ausgefüllt sind. Je mehr ausfällbare Substanzen und je mehr CO_2 ein W. enthält, um so häufiger wird die Regeneration des Tierkohlefilters notwendiger werden, u. von den hieraus sich ergebenden Kosten wird die Brauchbarkeit des Filters in erster Linie abhängen. [Referent hat ebenfalls bereits 1886 Verss. zur Enteisenung von Grundw. durch Kohlefilter verschiedener Konstruktion u. zwar mit Grundw. von über 2 mg FeO-Gehalt im Liter, wie es die Charlottenburger Wasserwerke am Teufelssee fördern, angestellt, ist aber bei diesem eigentliches Tiefbrunnenw. vorstellenden Material zu wenig günstigen Resultaten gelangt. Es kommt wohl hier auch auf die sonstige chemische Beschaffenheit des W. an.] Auf Grund der Versuche ist von der Firma DESENISS & JACOBI in Hamburg ein Röhren-

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY

brunnen mit BÜHRING'schem Filter in frostfreier Lage so montiert worden, daß gepumpte W. je nach der Stellung, die man einem Dreiweghahn giebt, ent- unfiltriert aus der Pumpe austritt oder nach dem Passieren des Filters aus der P oder in ein Reservoir eintritt. Vf. giebt zum Schluß zu, daß diese Tierkohlefilte Brunnen, deren W. nur einige Milligramme Eisen pro Liter enthält, mit Erfolg wendet werden können.

Das wichtigste Faktum der Arbeit ist unstreitig der Beweis, daß man den E gehalt des Grundw. in Zukunft auch dort, wo zentrale Wasserversorgung unm ist, nicht als zwingenden Grund für die Anwendung von Oberflächenw. gelten l wird. (Z. Hyg. **22**. 68—139. Hamburg. Hyg. Inst.) PROSKAU

A. Lübbert, *Eine Enteisenungsmethode für Röhrenbrunnen und fertige K brunnen.* Im Anschluß an seine früheren Mitteilungen über eisenhaltiges Brun wasser (**95**. II. 900) beschreibt Vf. das Verf. zur Enteisenung von W. aus K brunnen. Aus porösen Ziegeln wird ein Brunnen in zwei konzentrischen Kr aufgemauert, so daß zwischen beiden Cylindermänteln ein Zwischenraum von 1 erhalten bleibt. Dieser Raum wird mit Kalkhydratstücken bis über das Niveau höchsten Grundwasserstandes angefüllt. Ebenso wird die Brunnensohle etwa 1 hoch mit Kalkstücken bedeckt und auf diese in doppelter Höhe Sand geschi Nunmehr wird das Pumpenrohr eingesetzt und der Kessel überwölbt. In den e Tagen enthält das ausgepumpte W. etwas freien Ätzkalk, sobald aber unter Einfluß reichlicher Wasserentnahme sich genügende Mengen Ferrihydrat ausgeschi haben, verschwindet jede Alkaleszenz für die Dauer, denn auf dem Ferrihydrat dichtet sich CO_2, und diese fällt das in Lsg. gegangene $Ca(OH)_2$ aus. Der K betrieb hat demnach in diesem Kalkverf. eine Methode, welche um so wertvoller muß, als jede Manipulierung mit dem W. vor dem Gebrauch vermieden ist (DUNBAR, vorst. Referat).

Das Verf. läßt sich aber auch für die in hygienischer Beziehung zu bevorz den Rohrbrunnen (Abessinier) anwenden; dasselbe würde dann gleichzeitig noch den Fall zu verwerten sein, in dem ein bereits bestehender Kesselbrunnen nacht lich mit Enteisenungsanlage versehen werden soll. Das Pumpenrohr schließt an einen Filterkasten an, welcher mit Kies, Kalk u. Sand gefüllt ist. Diese Schi passiert das W., ehe es austritt.

Vf. hat den Ätzkalk durch Tricalciumphosphat zu ersetzen versucht, und bei den ihm vorliegenden Wässern mit Erfolg. Die Enteisenung vollzog sich großer Schnelligkeit. Schon ein Papierfilter, dessen Poren mit dem genannten P phat verschlämmt waren, ließ gelöstes Eisen in das Filtrat nicht übergehen. D letztere Enteisenungsverf. verdient aus vielen Gründen vor dem Kalkverf. den V zug, zumal das Filter derart angeordnet werden kann, daß es möglich ist, ohne j vorhergehende Hantierung das W. an der Rohrmündung zu entnehmen. (Z. Hyg. 398—400. Hyg. Inst. Breslau.) PROSKAUER.

H. Beckurts, *Über zinnhaltige Konserven.* Vf. hat neuerdings wieder, in V mit P. NEHRING, zahlreiche Konserven auf ihren Zinngehalt untersucht. Es e hielten: 1 kg Spargel 0,204—0,601 g Zinn, 1 kg Erbsen 0,0948 g, 1 kg Boh 0,0566 g, 1 kg Rosenkohl 0,0803, 1 kg Sellerie 0,0764, bezw. 0,195 g, 1 kg St pilze 0,0963 g. (Apoth-Ztg. **11**. 584. 5/8. Braunschweig. Chem.-pharmaz. Lab. technischen Hochschule.) v. SODEN.

W. Hesse, *Über einen neuen Ersatz der Muttermilch.* Vf. hat in Gemeinsch mit HEMPEL unternommen, die von JULIUS LEHMANN angegebenen Prinzipien die Säuglingsernährung in die Praxis zu übertragen und zu erproben. Wenn 1 l Rahm von 9,5% Fettgehalt mit $1^1/_2$ l W. verd. und dem Gemisch 105 g Milch zucker und so viel Eiweiß zusetzt, als 9,5 g trockenem Albumin entspricht, so

man eine der Frauenmilch chemisch gleich zusammengesetzte Milchmischung. Das Eiereiweifs verdient deshalb den Vorzug, weil es dem Frauenmilchalbumin sehr nahe steht, billig ist, jederzeit in fast gleich bleibender Zus. u. Beschaffenheit u. in sterilem Zustande zu haben ist und erfahrungsgemäfs selbst dyspeptischen Säuglingen bekommt. Man verreibt am vorteilhaftesten die für eine bestimmte Menge verd. Rahmes erforderliche Menge Milchzucker mit der entspr. Menge Eiweifs, wobei die Eiweifshüllen gesprengt werden, und das Eiweifs sich in dem verd. Rahm vollständig l. Um sterile Säuglingsnahrung obiger Zus. zu erhalten, trocknet man den Eiweifsmilchzuckerbrei, pulverisiert ihn und stellt somit ein „Milchpulver" her. Das zu letzterem verwendete Eiweifs entnimmt man unverdorbenen Eiern keimfrei, indem man das Ei sorgfältig reinigt u. unter den notwendigen Kautelen öffnet. Der Milchzucker wird für sich sterilisiert, u. beide Substanzen werden dann steril verrieben. — Da der Eisengehalt der Muttermilch etwas höher, als der der Kuhmilch gefunden worden ist, so erhält das Milchzuckerpulver noch einen geringen Zusatz von Ferrum lactosacchar. (0,022 g des Präparates mit 10% Fe-Gehalt pro Liter künstliche Muttermilch.)

Ernährungsverss. an Säuglingen mit dem so zubereiteten Muttermilchersatz ergaben befriedigende Resultate. In Rücksicht darauf, dafs Milchzucker und gewisse Fette dünne Stühle bedingen, wurde der Gehalt der Nahrung an Milchzucker von 3,8 auf 3% herabgesetzt, indem 67 g flüssiges (= 7,5 g trocknes) Eiereiweifs u. 67 g eisenhaltiger Milchzucker zum Brei verrieben u. bei niederer Temperatur getrocknet zu $2^1/_2$ l verd. Rahm von 3% Fettgehalt zugesetzt wurden. Der verdünnte Rahm wird in Flaschen mit Patentverschlufs (von 300 ccm Inhalt) $1^3/_4$ Stdn. lang im Dampfstrome sterilisiert. Der Muttermilchersatz läfst sich mit geringen Kosten in jedem Haushalte anfertigen, wozu Vf. eine genaue, leicht verständliche Vorschrift giebt. (Berl. klin. Wchschr. **33**. 671—75. Dresden.) PROSKAUER.

Oscar Rumpel, *Über die Verwendung tuberkulösen Fleisches zu Genufszwecken.* Die Arbeit behandelt den Nährwert und die Ausnutzung des Fleisches tuberkulöser Tiere im Verdauungskanal. Es werden Analysen (Trockensubstanz, Asche u. Fettgehalt) des Fleisches und der Organe von drei tuberkulösen Rindern mitgeteilt. — Ferner ergaben Fütterungsverss. am Hunde keinen Beweis dafür, dafs solches Fleisch hinsichtlich der Resorption minderwertig war, und man darf wohl vermuten, dafs die Ausnutzbarkeit auch beim Menschen keine verschiedenen Ergebnisse von jener eines normalen Fleisches zeigen wird. Durch die Unterss. von RUBNER wurde wenigstens bekannt, dafs die Ausnutzungsfähigkeit des Fleisches beim Menschen sich fast ebenso hoch stellt, wie beim Hunde, und die Verss. ATWATER's haben dies bestätigt. Alles in allem genommen, dürfe man also annehmen, dafs der Nährwert des Fleisches tuberkulöser Tiere in keinerlei Weise beeinträchtigt ist. Vf. schränkt aber sein Urteil dahin ein, dafs er solches Fleisch keinesfalls durchaus in allen Beziehungen als ein dem gesunden Fleische gleichwertiges Prod. betrachtet wissen will. (Arch. Hyg. **26**. 386—98. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

A. Gawalowski, *Annähernde Ermittelung des Gehaltes an festen Substanzen (Salzen) in Bittersalz- und Glaubersalzquellen.* Eine auf drei Dezimalstellen anzeigende spez. Gewichtsspindel zeigt in CO_2-freien Bitterwässern in den letzten zwei Dezimalstellen recht annähernd den Gehalt an Verdampfstoffen in Grammen pro Liter an, so dafs diese Spindeln gut zur raschen Orientierung des momentan in einem gepumpten Bitterwasser herrschenden Gehalts an Gesamtsalzen dienen können. (Pharm. Post **29**. 333. 2/8. Brünn.) V. SODEN.

G. Lunge, *Zur Ausfällung von Bariumsulfat mittels Chlorbarium.* Gladding hatte jüngst (S. 59) seine frühere Behauptung wiederholt, daſs man bei Ausfällung von $BaSO_4$ die BaCl-Lsg. äuſserst langsam (ein Tropfen pro Sekunde) zusetzen müsse, weil sonst durch Zurückhalten von $BaCl_2$ im $BaSO_4$ 0,5% S im FeS_2, also 1% des S-Gehaltes zu viel angezeigt würden. Vf. lieſs durch M. Wegeli drei S-Bestimmungen in gewöhnlicher Art ausführen, d. h. so, daſs die M. $BaCl_2$-Lsg. etwa innerhalb $^1/_2$ Minute in gröſseren Portionen zugesetzt wurde (A.) und drei andere nach Gladding's Vorschrift, nämlich so, daſs die $BaCl_2$-Lsg. aus einer Bürette ganz langsam, ein Tropfen in der Sekunde, in die sd. Lsg. eintropfte (B.). Wegeli fand nach A.: 39,83; 39,65; 39,65% S, nach B.: 39,69; 39,63; 39,44% S, woraus Vf. schlieſst, daſs Gladding's Modifikation nur eine unnötige Komplikation für alle praktischen Zwecke bedeute. (Z. Angew. Ch. **1896**. 453. Zürich, Techn.-chem. Laboratorium d. Polytechn.) Hefelmann.

P. Dobriner und **Wilh. Schranz**, *Zur Bestimmung des freien Anhydrids in rauchender Schwefelsäure (Oleum).* In der Technik genügt es zumeist, den Gehalt des Oleums an freier SO_3 bis auf 1% genau zu bestimmen; in Fällen, wo eine fast absolut genaue Bestimmung verlangt wird, versagt die übliche Methode wegen der Anwendung zu geringer Substanzmengen, den unvermeidlichen Ablesefehlern an den Büretten und der Nichtberücksichtigung der Temperaturschwankungen bei der Titerstellung der Lauge und der eigentlichen Titration. Folgendes Verf. soll fast absolut genaue Werte für das freie SO_3 ergeben: Etwa 6—8 g Oleum werden, wie unten angegeben, in W. gel., u. man fügt nun eine solche Menge gewogenen chemisch reinen Na_2CO_3 hinzu, daſs nach dem Sd. u. völligen Verjagen der CO_2 noch ca. 3—4 ccm N.-Lauge zum Zurücktitrieren erforderlich sind. Für diese 3—4 ccm werden oben erwähnte Fehler bedeutungslos. Bei Umrechnung des Na_2CO_3 in Kubikzentimeter N.-Lsg. ist das genaue Äquivalentgewicht 53,06 zu benutzen. — Bei der Titerstellung der N.-Säure und N.-Lauge müssen 3—4 Titrationen fast genau übereinstimmen. — Zum Abwägen des Oleums wird ein trockenes Probierglas in fast $^1/_3$ seiner Länge zu einer feinen Spitze ausgezogen. Man wägt das Röhrchen und taucht dann die Spitze in das zu untersuchende Oleum. Man erwärmt den herausragenden Teil des Rohres und läſst beim Erkalten eine genügende Menge Oleum in das Rohr eintreten. Man schm. die Spitze zu, reinigt das Rohr äuſserlich u. wägt wieder. Eine Flasche von 1 l mit gut eingeschliffenem Glasstopfen füllt man mit ca. 150 ccm W., führt das Wägeröhrchen vorsichtig ein, schlieſst die Flasche und schüttelt kräftig. Nach dem Zertrümmern des Rohres wird die Lsg. titriert. Hat die Gesamtacidität, berechnet auf SO_3, A Prozente ergeben, so berechnet sich der Gehalt an freiem SO_3 nach der Formel: $\frac{49}{9} A - 444{,}44$. Diese Formel ist nur anwendbar, wenn das Oleum nur Spuren oder zu vernachlässigende Mengen SO_2 enthält. (Z. Angew. Ch. **1896**. 453—55. Elberfeld. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.) Hefelmann.

H. Dubbers, *Untersuchungen über Citratlöslichkeit von Thomasschlacken.* Zunächst bestätigt Vf. den von Passon (**96**. II. 62) hervorgehobenen groſsen Einfluſs des SiO_2-Gehaltes auf die Resultate der P_2O_5-Bestimmung. Während sich die in letzter Zeit publizierten Unterss. der Versuchsstationen Dahme, Posen, Wien und Berlin mehr auf die zweckmäſsige Weiterverarbeitung der einmal nach der Wagner'schen Vorschrift erhaltenen Lsg. u. die Bestimmung des P_2O_5 darin erstrecken, hat Vf. quantitative Unterss. über die Darst. der Lsg. selbst aus dem Thomasmehl angestellt, weil er annimmt, daſs gerade in der Herstellungsweise dieser Lösung schon ein zureichender Grund zu Analysendifferenzen gegeben ist. — 1. Schüttelzeit. $^1/_2$-stündiges Schütteln genügt in der That nicht; bis zu zweistündiger Schüttelzeit stieg bei allen untersuchten Mehlen die Löslichkeit noch sehr erheblich; in den folgenden

2 Stdn. wird bei den meisten Mehlen zwar nicht viel mehr gel., jedoch ist bei einzelnen die Steigerung der Löslichkeit immer noch bemerkenswert. Eine vierstündige Schüttelzeit genügt in allen praktischen Fällen vollständig. Das Trüblaufen beim Filtrieren der Lösung wird übrigens durch das längere Schütteln nicht behoben. Vierstündiges Schütteln ist prinzipiell ebenso zu verwerfen, wie $^1/_2$-stündiges, es mufs vielmehr so lange geschüttelt werden, bis alles Lösliche ausgezogen ist. — 2. Basicitätsbestimmung. Wenn auf die Basicität überhaupt Rücksicht genommen werden soll, so kann dies nur so geschehen, dafs das Mehl ebensolange mit Wasser geschüttelt wird, als es nachher mit WAGNER'scher Lösung geschehen soll; dann wird rasch filtriert und neutralisiert. Die so ermittelte Säuremenge wird bei der nachfolgenden Löslichkeitsbestimmung mehr zugesetzt. Dabei wäre aber der verschiedene Fe-Gehalt verschiedener Mehle zu berücksichtigen. — 3. Zusatz einer gröfseren Menge des Lösungsmittels. Je gröfser die Basicität ist, desto gröfser wird der Unterschied im Resultat gegenüber demjenigen nach WAGNER bei Anwendung einer gröfseren Menge WAGNER-Lsg. Sicher genügt aber auch bei der doppelten Menge WAGNER-Lsg. eine $^1/_2$-stünd. Schüttelzeit nicht zur Extraktion aller l. P_2O_5. — 4. Löslichkeit in 1,4$^0/_0$ig. Citronens.. Zwischen WAGNER-Lsg. u. 1,4$^0/_0$ig. Citronensäurelsg. ist bei vierstündiger Schüttelzeit annähernde Übereinstimmung vorhanden; reine Citronensäurelsg. giebt etwas höhere Zahlen, als WAGNER-Lsg. — 5. Zus. der WAGNER-Lsg. Da reine Citronensäurelsg. auch auf Rohphosphate stärker lösend einwirken, als NH_4-Citrat, so ist WAGNER-Lsg. beizubehalten und nur der offenbar unzureichende Gehalt an freier Citronens. zu ergänzen. Da allein das saure Citrat wirksam ist, so schlägt Vf. folgende, auf Darst. des zweibasischen Citrats abzielende Rezeptformel für die Lsg. vor: Auf 150 g Citronens. 24,29 g NH_3 im Liter. In den anzuwendenden 200 ccm der konz. Lsg., die auf 500 ccm verd. wird, sind dann vorhanden: 10 g freie Citronens., 20 g als NH_4-Citrat, gegenüber der bisherigen Lsg.; 7 g Citronens. frei und 23 g als NH_4-Citrat. Übereinstimmende Resultate sind nur da möglich, wo eine genügende Menge saures NH_4-Citrat zur Lsg. verwendet und genügend lange geschüttelt wird. Die Analysendifferenzen sollen kleiner bleiben als die Latitüde von 0,75$^0/_0$ P_2O_5, was bisher nicht der Fall war. Erreicht wird dies nur, wenn auch die stark basischen Schlacken abgesättigt werden. (Z. Angew. Ch. **1896**. 468—73.) HEFELMANN.

H. Lasne, *Die natürlichen und industriellen Phosphate.* Beim Lösen der Phosphate mit HCl tritt ein durch den Gehalt an F bedingter Verlust an SiO_2 ein; es mufs zur Korrektur dieses Fehlers für 1 g CaF_2 im Phosphat 0,3846 g SiO_2 der gefundenen Menge zuaddiert werden. Sehr SiO_2-armes Material ist vor Behandlung mit HCl mit einer gewogenen Menge geglühter, reiner SiO_2 zu mischen. Es empfiehlt sich, den in HCl unl. Rückstand genauer zu untersuchen, da er aufser SiO_2 u. Thonerdesilikaten auch P_2O_5, TiO_2, ZrO_2 enthalten kann, welche Aufschlufs über Provenienz des Prod. geben. (Ann. chim. anal. **1896**. 207; Chem.-Ztg. Rep. **20**. 203.)
SCHMITZ-DUMONT.

C. Garola, *Die Bestimmung der Phosphorsäure in organischen Substanzen.* Bestimmung der P_2O_5 im Glührückstand organischer Substanzen giebt stets zu niedrige Resultate. Vf. zerstört die organischen Stoffe nach dem KJELDAHL'schen Verf., neutralisiert die klare Fl. mit NH_3, säuert mit HNO_3 an und fällt die zum Sd. erhitzte Lsg. mit Molybdänlsg. Den ausgewaschenen Nd. trocknet er zur Wägung bei 90°; sein Gewicht, mit 0,0354 multipliziert, ergiebt P_2O_5. Lsgg. von SiO_2-reichen Substanzen werden mit $Fe_2(SO_4)_3$ versetzt, durch Neutralisieren mit NH_3 gefällt; der Nd., bei 100—110° getrocknet, wird mit HNO_3 aufgenommen, SiO_2 abfiltriert und dann P_2O_5 gefällt. (Rev. chim. anal. appliq. **1896**. 269; Chem.-Ztg. Rep. **20**. 203.)
SCHMITZ-DUMONT.

P. Dobriner u. **Wilhelm Schranz**, *Zur Wertbestimmung der kaustischen S* Eine genügend genaue Wertbestimmung soll wie folgt erzielt werden: 2,65 g k Soda in ca. 50 ccm W. gel., werden unter Benutzung von Phenolphtaleïn als dikator mit N.-H_2SO_4 unter vorsichtigem Umrühren und tropfenweisem Zusatz N.-H_2SO_4 bis zur Entfärbung titriert. Man fügt noch etwa 3 ccm N.-S. hi kocht ca. 5 Minuten zur Vertreibung der der CO_2 und titrirt mit N.-Lauge zu Es seien für die erste Titration a ccm N.-S. gebraucht, für die zweite nach A der N.-Lauge b ccm, dann enthält die kaust. Soda: 2(2a—b) % Na_2CO_3 (deu Grade, effektiv) entspr. NaOH u. 4(b—a) % Na_2CO_3. — Das Verf. beruht auf bekannten Thatsache, daſs bei der ersten Titration alles NaOH neutralisiert und Hälfte des Na_2CO_3 in $NaHCO_3$ übergeführt wird. (Z. Angew. Ch. **1896**. 455. E feld. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.) Hefelmann

P. Dobriner u. **Wilhelm Schranz**, *Zur Wertbestimmung von Schwefelnatri und Natriumsulfhydrat.* NaSH wird bekanntlich durch Einw. von H_2S auf Na bereitet, andererseits entsteht durch Zufügen einer äquivalenten Menge NaOH NaSH-Lösung Na_2S. Daher können sich Na_2S, NaSH und NaOH in Lösung nicht zusammenfinden. Vff. haben deshalb nur Verfahren ausgearbe 1. Zur Bestimmung von Na_2S neben NaSH und 2. zur Bestimmung von Na_2S ne NaOH. — 1. Bestimmung von Na_2S neben NaOH. 25 ccm einer Lsg. 12 g Salz in 1 l W. läſst man aus einer Bürette in ca. 45 ccm einer $^1/_{10}$N.-J- einflieſsen, die vorher mit ca. 10 ccm Normal-H_2SO_4 angesäuert und mit W. auf 150 ccm verd. waren. Es muſs hierbei die Gelbfärbung der J-Lsg. verschwin anderenfalls der Versuch mit weniger J-Lsg. wiederholt werden. Nach Zusatz Stärkelsg. wird nun der Überschuſs des freien H_2S mit J-Lsg. zurücktitriert. tipliziert man die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter J-Lsg. mit 2, so rechnet sich das Resultat zu Prozenten Na_2S. Es seien A Prozent Na_2S + 9 gefunden; die Gesamtmenge des in dem Produkte enthaltenen H_2S ist dem $\frac{34}{240}$ A%. — Andererseits löst man 6 g Salz in Wasser, versetzt mit überschüs N.-H_2SO_4, sd. H_2S weg und titriert mit Phenolphtaleïn als Indikator zurück. Differenz der Kubikzentimeter N.-S. u. Lauge mit 2 multipliziert, ergiebt wied Prozente Na_2S. Dieselben entsprechen dem an Na gebundenen H_2S. Es sei B % $Na_2S + 9H_2O$ gefunden, der an Na gebundene H_2S beträgt demnach $\frac{34}{240}$ B und die Menge des freien H_2S berechnet sich mithin zu $\frac{34}{240}$(A-B)% H_2S, wäh die Menge des Na_2S = B% ist. Nach der Gleichung:

$$(Na_2S + 9H_2O) + H_2S = 2NaSH + \cdots$$

binden die $\frac{34}{240}$ (A-B) % H_2S:

$$\frac{240}{34} \cdot \frac{34}{240} (A\text{-}B) = (A\text{-}B)\ \%\ (Na_2S + 9H_2O)$$

$$\text{zu:}\quad \frac{112}{34} \cdot \frac{34}{234} (A\text{-}B) = \frac{7}{15} (A\text{-}B)\ \%\ NaSH.$$

Das untersuchte Prod. besteht demnach aus:

$$B\text{-}(A\text{-}B) = 2B\text{-}A\ \%\ (Na_2S + 9H_2O)\ \text{und:}$$

$$\frac{7}{15} (A\text{-}B)\ \%\ NaSH.$$

2. Bestimmung von Na_2S neben NaOH. Mit J-Lsg. bestimmt man wie unter 1 den H_2S und berechnet das Resultat als Na_2S. Es seien U % $Na_2S + 9H_2O$ gefunden, so beträgt der an H_2S gebundene Gehalt von NaOH: $\frac{80}{240}$ U %. Durch Titration mit S. und Lauge bestimmt man die Gesamtmenge an freiem und an H_2S gebundenem NaOH und berechnet gleichfalls auf $Na_2S + 9H_2O$. Es seien V % $Na_2S + 9H_2O$ gefunden; der Gehalt an freiem und an gebundenem NaOH ist dann $\frac{80}{240}$ V %. Somit beträgt die Menge des freien NaOH: $\frac{80}{240}$ (V-U) = $^1/_3$ (V-U). Die Zus. des Prod. ist also: U% $Na_2S + 9H_2O$ und $^1/_3$(V-U)% NaOH. Hiernach ist NaSH dann zugegen, wenn der durch J-Lsg. gefundene Gehalt, auf $Na_2S + 9H_2O$ berechnet, höher ist als der mit S. und Lauge bestimmte. Im anderen Falle enthält das Prod. freies Alkali. — Polysulfide und Sulfite bleiben bei obigen Verff. unberücksichtigt. (Z. Angew. Ch. **1896**. 455—56. Elberfeld. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.) Hefelmann.

L. L. de Koninck und **E. Prost**, *Titrimetrische Zinkbestimmung durch Ferrocyankalium.* Zur titrimetrischen Zn-Bestimmung hat man die Fällung als Ferrocyanür unter folgenden drei Bedingungen vorgeschlagen: 1. in saurer Lsg. (Galletti); 2. in ammoniakalischer Lsg. (A. Renard) und 3. in ammoniakalischer Weinsäurelsg. (Giudice). Vff. haben sich auf das Studium des Galletti'schen Verfs. beschränkt, das am meisten angewendet wird. — I. Reaktion des Ferrocyankaliums mit Zn-Salzen in saurer Lösung. Die Zus. des Nd., welcher sich in saurer Zn-Lsg. durch Zusatz von Ferrocyankalium bildet, wurde von Mosander, Reindel u. Wyrouboff, welche die Ferrocyanüre bearbeitet haben, angegeben zu: $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$, während Zulkowsky und andere Analytiker dem Doppelsalze eine komplexere Zus. zuschrieben. Vff. waren zunächst geneigt, zwei Phasen für die Rk. anzunehmen:

$$\text{I. } 4ZnCl_2 + K_8Fe_2Cy_{12} = 8KCl + Zn_4Fe_2Cy_{12}.$$
$$\text{II. } 3Zn_4Fe_2Cy_{12} + K_8Fe_2Cy_{12} = 4K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}.$$

glauben jedoch jetzt auf Grund demnächst zu beschreibender Verss., daſs sich von vornherein Doppelferrocyanür bildet, welches zuerst gallertartig abgeschieden, dann aber molekular umgesetzt wird und eine mehr oder weniger kreidige Beschaffenheit annimmt. Es ergab sich, daſs selbst in Ggw. eines groſsen Zn-Überschusses der durch das Ferrocyanür erzeugte Nd. hauptsächlich aus K-Zn-Ferrocyanür besteht, aber dennoch Ferrocyanzink enthält, das mit Ferrocyankalium weiter reagiert, dasselbe schnell fixiert, so daſs endlich $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$ gebildet wird. Ausschlieſslich aus diesem Doppelsalz besteht der Nd. bei Ggw. von überschüssigem Ferrocyankalium. Diese Verb. ist gallertartig in statu nascendi und reagiert deutlich mit U-Lsg., aber sie modifiziert sich schnell, verdichtet sich und reagiert dann nicht mehr mit U-Lsg. — II. Versuche nach der besten Form des Verfahrens. Bei der direkten Titrierung der Zn-Salze mit Ferrocyankalium in der Kälte zeigt sich sowohl in salzs. wie in essigs. Lsg. das Ende des Versuches sehr schlecht; die Tüpfelprobe fällt verschieden aus, je nachdem man eine längere oder kürzere Zeit zwischen dem Zusatz u. der Tüpfelprobe verstreichen läst. In der Wärme geht die molekulare Umwandlung des Nd. schneller von statten und die Endreaktion wird deutlicher. Bei langsamem Operieren liefert zwar die direkte Titrierung unter gewissen Kautelen annehmbare Resultate, allein die von Renard empfohlene Rücktitrierung des Ferrocyankaliums mit $KMnO_4$-Lsg. ist dennoch aus praktischen Gründen vorzuziehen. Ein genaues Studium dieses modus operandi lehrte, daſs folgende Punkte dabei zu beachten sind. 1. Der Einfluſs der Zeit. 15 Minuten genügen zur Umwandlung des

gallertartigen Nd., worauf die Rücktitrierung eintreten kann. Der beim Rücktitrieren sich bildende Nd. wirkt nicht auf den Indikator ein. 2. Der Einfluſs des vorläufigen Überschusses an Ferrocyanür. Zur Umwandlung der geringen Menge von Ferrocyanzink in das Doppelsalz $K_2Zn_3Fe_2Fy_{11}$ genügt ein Überschuſs von 20%. Die Ordnung der Mischung von Zn-Lösung und Ferrocyanür ist ohne Einfluſs. 4. Der Einfluſs des NH_4Cl. Es zeigte sich, daſs NH_4Cl die Bildung des Niederschlages begünstigt, je nach der Menge des ersteren erhält man jedoch sehr verhiedene Resultate. Muſs man in Ggw. von NH_4Cl titrieren, so empfiehlt sich, das Ferrocyanür bei der Titerstellung in Ggw. einer fast gleichen Menge NH_4Cl vorzunehmen. (Schluſs folgt.) (Z. Angew. Ch. **1896**. 460—68. Lüttich. Universität.) Hefelmann.

G. Viard, *Über die Bestimmung des Mangans in Gegenwart von Phosphorsäure.* Die von Hannay angegebene Manganbestimmung, welche darin besteht, daſs Kaliumchlorat in kleinen Portionen zur stark salpetersauren und auf 100° erhitzten Manganlsg. gegeben wird, ist nicht anwendbar in Ggw. von Phosphorsäure, denn in diesem Falle entsteht nicht Mangansuperoxyd, sondern ein dreibasisches Phosphat $Mn_2O_3.P_2O_5 + 3H_2O$. Wenn man diese Methode in Gegw. von viel Phosphors. anwendet, so würde das durch Calcinieren gewonnene Manganopyrophosphat schon durch seine Farbe anzeigen, daſs man nicht den erwarteten Nd. vor sich hat. Bei geringerem Gehalte an Phosphors., z. B. bei manganhaltigem Eisen, wird das Phosphat mehr oder weniger mit dem Oxyd gemischt sein, und das Calcinierungsprod. eine mehr oder weniger braune Farbe aufweisen. In diesem Falle könnte also ein groſser Irrtum entstehen, wenn diese Rk. der Phosphors. nicht beachtet wird. Nur aus diesem Grunde teilt Vf. dieselbe mit, da die Methode zur Bestimmung des Mn nicht brauchbar ist, weil die Fällung nicht vollständig ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 973—75. 5/8.) Hesse.

F. X. Moerk, *Farbenreaktionen mit einigen synthetischen Heilmitteln.* 1. Gesättigte Lsgg. von *Phenacetin*, *Methacetin*, *Laktophenin*, sowie 1%ige Lsgg. von *Phenocoll. hydrochloratum*, mit Br-W. bis zu schwach gelber Färbung versetzt, werden schnell farblos, rosa, schlieſslich braun; Alkali u. Alkalicarbonat zugesetzt, vertiefen die Färbung; die Laktopheninlsg. setzt einen weiſsen Nd. ab. — 2. Auf Zusatz von 1 Vol. Br-W. und $^1/_2$ Vol. PAe. zu 1 Vol. vorstehender Lsgg. wird beim Durchschütteln die des Phenocoll blaſsrot bis violett, die übrigen gelb oder braun. — 3. 0,01 g *Salophen*, mit 5 ccm 5%ig. KOH-Lsg. 5 Min. gekocht, dann geschüttelt, daſs sich die Fl. mit O der Luft mischt, entwickelt grüne Färbung, welche beim Stehen gelb, rot oder violett werden kann, durch erneutes Schütteln jedoch regeneriert wird. Die anderen vorerwähnten Stoffe geben hierbei farblose Lsgg. — 4. Wird 0,01 g nachstehender Verbb. mit 5 ccm KOH-Lsg. 1 oder 2 Min. gekocht, ein Minimum $KMnO_4$ zugesetzt und wieder gekocht, so färbt Salophen blau oder grünlich, Phenacetin, Metacetin, Phenocoll, Laktophenin, Acetanilin, Exalgin gelb unter leichter Trübung. Werden die abgekühlten Fll. in k. W. gegossen mit Essigs. übersättigt, so giebt Salophen gelblichrote, Phenacetin, Metacetin, Laktophenin, Phenocoll purpurrote ($KMnO_4$-Farbe), Acetanilid gelb bis gelbrote, Exalgin bläulichgrüne Färbung. Letztere wird durch NH_3 lila. (Amer. Journ. Pharm. **1896**. 394; Chem.-Ztg. Rep. **20**. 206.) Schmitz-Dumont.

P. Fritzsche, *Bestimmung des Äthylens in Gasgemischen.* Es mangelte bisher an einer einfachen und sicheren Methode zur Bestimmung des C_2H_4 neben anderen ungesättigten KW-stoffen in Gasgemischen. Vf.'s Verf. beruht auf der bekannten Rk.:

$$C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_6SO_4$$

und auf der leichten Umsetzung von $C_2H_6SO_4$ in A. und H_2SO_4 bei der Destillation mit W. Nebenrkk. treten hierbei nur in sehr geringem Maſse auf, so daſs es mög-

lich ist, aus dem leicht zu ermittelnden Gewicht des abgespaltenen A. auf die Menge des vorhanden gewesenen C_2H_4 zu schliefsen. — Bei C_2H_4-reichen Gasen füllt man die von Teer, NH_3 und H_2S befreite Probe in ein beiderseits mit gut schliefsenden Glashähnen versehenes Gasproberohr von 200—300 ccm Inhalt, bringt alsdann eine zum wirksamen Durchschütteln geeignete Menge konz. H_2SO_4 in das Rohr, was sich durch starkes Abkühlen des Rohres leicht bewerkstelligen läfst, u. setzt das Schütteln des Gases mit der S. so lange fort, bis beim vorsichtigen Öffnen des einen Hahnes keine Luft mehr in das Rohr eintritt. Die aus dem Rohr entleerte S. wird dann mit dem Waschwasser vermischt, dessen Menge das zweifache Gewicht der S. nicht überschreiten soll, der Destillation unterworfen, von dem Destillat $^2/_3$ unter Zusatz einer geringen Menge Na_2CO_3 abdestilliert u. durch Bestimmung des absol. Gewichtes u. D. der Fl. die erhaltene A.-Menge berechnet unter Zugrundelegung der Mendelejeff'schen Zahlen. Man erhält die genauesten Zahlen, wenn man den A.-Gehalt der Fl. auf 1—2$^0/_0$ bringt. Macht man den A. wesentlich stärker, so können leicht geringe Verluste infolge Verdunstung beim Destillieren eintreten, während im entgegengesetzten Falle geringe Wägefehler sehr störend wirken. — Bei C_2H_4-armen Gasgemischen sind wenigstens 5 l Gas mit H_2SO_4 auszuschütteln und die A.-Destillate wiederholt zu destillieren, um dieselben auf 1—2$^0/_0$ A. zu bringen, wodurch die Arbeit sehr zeitraubend wird. Um Zeit zu sparen, nimmt Vf. die Absorption des C_2H_4 mittels 10 ccm konz. H_2SO_4 bei 100° vor. Das Gasproberohr ist 20 cm lang u. 6 cm weit. Die Erhitzung geschieht in einem für diesen Zweck hergestellten, mit Deckel versehenen Wasserbade, das gerade die Länge des Rohrkörpers besitzt u. an beiden gegenüberliegenden Seiten Einschnitte für die kapillaren Ansatzröhren des Proberohrs trägt. Das Rohr wird mittels W.- oder Heifsluftmotors zwei Stunden lang beständig gedreht, worauf die C_2H_4-Absorption vollständig ist. Die weitere Arbeit folgt der obigen Vorschrift. — Für die Bestimmung des C_2H_4 in Leuchtgas, Koksofengas etc. sind Gasproberohre von 50 cm Länge u. 11—12 cm Weite zu benutzen, ferner 20 cm H_2SO_4 zur Absorption, u. endlich betrage die Umdrehungszeit vier Stunden. — Um das eventuell im Gase in gröfserer Menge vorhandene Butylen zurückzuhalten, leitet man das Gas beim Füllen des Rohres durch eine Waschflasche, die mit H_2SO_4 von ca. 70$^0/_0$ beschickt ist; diese hält nur Butylen zurück, nimmt aber kein C_2H_4 auf. Propylen wird als C_2H_4 gefunden. - Verss., C_2H_4 titrimetrisch durch Analyse des äthylschwefelsauren Ba zu bestimmen, führten ungenügende Resultate herbei, wohl auch infolge der Unreinheit der im Handel befindlichen Ba-Salze, welche fast stets Chloride enthalten. (Z. Angew. Ch. **1896**. 456—59.) Hefelmann.

H. Elion, *Notizen über die gewichtsanalytische Bestimmung der Zucker insbesondere der Maltose mittels der Fehling'schen Lösung.* Vf. empfiehlt, das Kupferoxydul vor der Reduktion im Wasserstoffstrome erst im Luftstrome zu oxydieren, um so Verunreinigungen zu entfernen, ein reineres Kupfer und dementsprechend genauere Resultate zu erhalten. — Die Behandlung des Asbests mit Alkali u. HNO_3 vor der Analyse hat nicht immer durchaus den gewünschten Erfolg. Vf. stellt fest, dafs gewisse Asbestsorten sich besser für die analytischen Zwecke eignen, als andere Sorten, und empfiehlt, die Filtrierröhrchen nicht nur vor, sondern auch nach der Analyse nach Entfernung des Kupfers und darauffolgendem Trocknen zu wiegen. — Um die Fehler, welche durch die Zers. der Fehling'schen Lsg. entstehen, zu vermeiden, folgt Vf. dem Vorschlag von Kjeldahl, nach welchem neben dem eigentlichen Vers. mit Zuckerlsg. ein Vers. angestellt wird, in welchem genau so verfahren wird wie bei den ersteren, nur dafs statt der Zuckerlsg. reines W. verwendet wird. — Die scheinbare Zunahme des Reduktionsvermögens von Maltoselsgg. bei der Behandlung mit Fehling'scher Lsg. ist veranlafst durch die oben erwähnten analytischen Fehler und wird eliminiert durch deren Korrektur. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 116—22. Februar. Rotterdam. Lab. d. Brauerei-Ges. Heineken.) Fromm.

E. Riegler, *Eine Bestimmungsmethode des Traubenzuckers und der Harnsäure auf gasvolumetrischem Wege.* A. Traubenzucker. FEHLING'sche Lsg. wird durch überschüssiges salzs. Phenylhydrazin unter Entwicklung von N vollständig reduziert:

$$C_6H_5N_2H_3HCl + 2CuSO_4 + H_2O = C_6H_6 + 2H_2SO_4 + Cu_2O + N_2.$$

Gewicht des freigewordenen N = P. Wird nun ein gleiches Volum FEHLING'sche Lsg. vorher mit einer Traubenzuckerlsg. reduziert und dann mit salzs. Phenylhydrazin behandelt, so wird das Gewicht des jetzt gewonnenen N = p kleiner sein als P. Die Differenz, P—p, giebt, mit 2,6 multipliziert, die gesuchte Menge Traubenzucker. — Ausführung: Um P zu bestimmen, bringt man in ein Probierrohr (20 cm Höhe, 2 cm Durchmesser) je 5 ccm Kupferlsg. und alk. Seignettesalzlsg. u. 15 ccm H_2O. Das Probierrohr ist mit einem Kautschukpfropfen, durch dessen eine Bohrung eine mit Hahn versehene Trichterröhre, durch dessen andere eine Glasröhre geht, luftdicht verschlossen. Die Glasröhre steht mit einem Azotometer nach KNOP-WAGNER in Verb. Das verschlossene Probierrohr wird dann in einen mit W. gefüllten Stehlinder (20 cm hoch, 10 cm Durchmesser) gesetzt; nach Ausgleichung der Temperatur entfernt man den Glashahn und trachtet, daſs das W. in der U-röhre des Meſsapparates gleich hoch, und zwar in der Meſsröhre auf 0 steht. Dann schlieſst man den Glashahn, bringt 2 ccm frische salzs. Phenylhydrazinlsg. (0,5 : 6) in die Trichterröhre, läſst 10—15 ccm W. aus dem Meſsapp. flieſsen, öffnet den Hahn der Trichterröhre und läſst die Phenylhydrazinlsg. bis auf 1—2 Tropfen in das Probierrohr laufen. In Pausen von 5 Min. wird das Reagensglas nun 3mal 1—2 Min. lang geschüttelt, darauf in das Gefäſs mit W. gebracht und nach 5 Minuten und nach Gleichstellung des Wasserniveaus im Meſsapp. das entwickelte Volum N abgelesen. Letzteres weniger 2 ccm (= Phenylhydrazinlsg.) ist leicht nach der Tabelle von BAUMANN auf P umzurechnen und bleibt für eine bestimmte Kupferlsg. konstant. Zur Bestimmung des Zuckers im Harn erhitzt man je 5 ccm Kupferlsg. und Seignettesalzlsg. mit 10 ccm W. zum beginnenden Sieden u. giebt 5 ccm des fünffach (wenn D. unter 1,03) oder des 10-fach (wenn D. über 1,03) verd. Harns hinzu. Nach kurzem Kochen u. Abkühlen wird alles mit 5 ccm W. in das Probierrohr gespült und nach obigem Verf. p erhalten.

B. Harnsäure. 1 Mol. Harns. reduziert 2 Mol. $CuSO_4$. P = der N-Menge, welche 10 ccm FEHLING'sche Lsg. aus Phenylhydrazin entwickelt, p = dem N, welche 10 ccm FEHLING'sche Lsg. nach der Reduktion liefern. P — p × 7 (theor. 6) = der gesuchten Harnsäuremenge. Zur Abscheidung der Harns. läſst man 100 ccm Harn mit 5 ccm konz. HCl 1—2 Tage (kühl) stehen, filtriert die Krystalle ab und spritzt sie mit 2—3 ccm W. in ein Becherglas. Dann fügt man 5 ccm Seignettesalzlsg. und 10 ccm W. zu, worauf die Harns. sich löst, und kocht des ganze unter Zusatz von 5 ccm Kupferslg. 3—4 Minuten lang. Alles weitere wie oben. Zur gefundenen Harnsäuremenge sind noch 0,0045 g (Korrektur von ZABELIN und VOIT) zuzurechnen. (Wien. med. Blätter **1896**. 451; Apoth.-Ztg. **11**. 585. 5/8.) V. SODEN.

J. G. Kramers, *Über die Bestimmung von Chininsalzen durch Nitroprussidnatrium.* Nitroprussidnatrium bringt in Chininsalzlsgg. einen Nd. hervor, der zuerst milchig ausfällt u. dann in Nadeln erstarrt. Diese Nadeln schmelzen bei 177—185° unter Zers. und entsprechen am besten der Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_4Fe_2(CN)_{10}(NO)_2H_4 + H_2O$. Die anderen l. Chininsalze liefern mit Nitroprussidnatrium leichter lösliche, ölige Nitroprussiate mit Ausnahme des Hydrochinins, welches sich fast so wie Chinin verhält. Vf. gründet auf dieses Verhalten eine Methode der Reinheitsbestimmung des Chinins. Hierzu wird eine 1%ige Lsg. des zu untersuchenden Salzes mit Nitroprussidnatrium gefällt, der Nd. und die Lsg. einige Zeit sich selbst überlassen und dann filtriert. War das Chininsalz rein, so darf das Filtrat durch Zusatz von ein

bis zwei Tropfen NH_3 nicht getrübt werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 138—47. April. Rotterdam. Lab. SCHALKWYK u. PENNINK.) FROMM.

Technische Chemie.

H. N. Warren, *Notiz über die technische Darstellung von Bor mit Bemerkungen über die elektrokatalytische Wirkung des Elementes.* Bor wird in ziemlich grofsem Mafsstabe (einige Pfund in jeder Woche) durch die Einw. von Natrium auf eine Schmelze dargestellt, welche aus Bortrioxyd und Magnesiumnatriumchlorid besteht. Das Bortrioxyd wird durch Erhitzung von Bors. gewonnen. Das Natrium entbindet zunächst Magnesium, und dieses macht Bor frei. Die Schmelze wird durch Salzs. ausgelaugt, wobei reines Bor zurückbleibt. Das Bor wird in gewissen Gasen erhitzt, mit Graphit gemischt und für die Herstellung von positiven Polen in galvanischen Elementen benutzt. Diese Verwendung beruht darauf, dafs das Bor eine sehr starke katalytische Wirkung besitzt, die der des Platinschwarzes ähnlich ist, so dafs man mit Hilfe dieser Pole sehr hohe Stromstärken erhält. Als Depolarisator benutzt man eine Lsg. von Ferrichlorid u. Manganoxyd, die leicht regeneriert werden kann, oder Chromsäure oder Übermangansäure. (Chem. News **74**. 64. 7/8. Liverpool. Bor-Carbon-Batteriegesellschaft.) BODLÄNDER.

Kubierschky, *Die deutsche Kaliindustrie.* Nach einem kurzen Überblick über die Bildung der Stafsfurter Salzlager und die Entwickelungsgeschichte der Kaliindustrie werden einige Grundprozesse der Karnallit-, Kainit- u. Schönitverarbeitung kurz angeführt. Bemerkenswert hieraus ist, dafs das in grofsen Quantitäten aus dem Kainit dargestellte Doppelsalz $K_2SO_4.2MgSO_4$, entgegen den Angaben von PRECHT, wasserfrei ist. Durch Behandlung mit KCl-Lauge ging dieses Salz in eine eigentümliche Form mit $4H_2O$ über; identisch mit einem in Westerregeln gefundenen Mineral. Das Werk Aschersleben produzierte vor einigen Jahren gegen 3000 kg Rubidiumalaun trotz des geringen Gehaltes von $^1/_{50}$ bis $^1/_{100}$% im Rohmaterial unter so mäfsigen Kosten, dafs der Preis für 1 kg von 100 auf 5 Mk. herabgesetzt wurde. Zum Schlufs beleuchtet Vf. noch die günstige Wirkung des Kaliumsyndikats auf den Stand dieser Industrie. (Z. Angew. Ch. **1896**. 413—18. 1/7. [2/6.*].) SCHMITZ-D.

Georges Jacquemin, *Rationelle Denaturierung des Alkohols.* Ein Denaturierungsmittel mufs solche Eigenschaften haben, dafs es aus dem A. nicht entfernt werden kann, und dadurch der A. zum Genufs wieder brauchbar wird. Andererseits darf der zum Denaturieren verwandte Zusatz für die Verwendung des denaturierten Spiritus in der Industrie und zum Brennen nicht hinderlich sein. Nach den Verss. des Vfs. führt die Verwendung von Alkylsulfiden oder -sulfhydraten oder von Sulfiden mit Aldehyd-, Keton-, Phenolradikalen zum Ziel. Ein vom Vf. vorzugsweise gebrauchtes Mittel, dessen Anwendung zum Denaturieren sehr empfehlenswert ist, ist das schwefelhaltige, indifferente Öl von ZEISS (Trihydrat des Äthylsulfhydrats). Dasselbe wird mit $^1/_{11}$ Merkaptan vermischt, es sd. dann zwischen 70 und 102°, daraus folgt, dafs es durch fraktionierte Destillation vom A. nicht getrennt werden kann. Aufserdem wird es durch kein Reagens gefällt. 5 g genügen für 1 hl 90%igen A., der Geruch ist dann hinreichend, um den A. zum Genufs unverwendbar zu machen, ist aber nicht so ausgesprochen u. unangenehm, dafs die Verwendung des A. für Inkandeszenzlampen gehindert ist. Die Leuchtkraft des A. wird nicht gehindert, und die unwägbaren Spuren SO_2, die von der Verbrennung der geringen Menge (ein Tropfen pro Liter A.) herrühren, schaden absolut nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1502—3. 22/6.) HESSE.

Kulisch, *Über die Abhängigkeit der Glycerinbildung von den Gärungsbe*
Unter Anwendung von Reinhefen und möglichster Anlehnung an die bei der
bereitung gegebenen Verhältnisse prüfte Vf. den Einfluſs von Zuckergehalt,
peratur, Alkoholgehalt, Hefenmenge, Lüftung, Essigs., Weins., Äpfels.,
schwefliger S., N-Gehalt etc. und einiger minderwichtiger Faktoren auf die G
bildung. Jeder Faktor wurde in mehrfach wiederholten Versuchsreihen gep
die analytischen Bestimmungen doppelt gemacht. Entgegen den bisherig
nahmen ergab die Unters., daſs unter sonst gleichen Verhältnissen der Glycer
nicht proportional dem des A. steigt; er wird in erster Linie durch reichl
nährung der Hefe mit geeigneten N-Verbb. befördert und durch verschiede
Lebensthätigkeit der Hefe ungünstig beeinflussende Momente vermindert. S
Essigs. wirkten in dieser Richtung nicht so stark, als bisher angenommen
Obige Beförderung der Glycerinbildung durch Begünstigung der Hefethätigk
wirkt indes nur eine für die Beurteilung des Weines bedeutungslose Glyc
mehrung. (Z. Angew. Ch. **1896**. 418—19. 1/7. [2/6.*].) SCHMITZ-DU

R. Henriques, *Über kalte Verseifung III* (vgl. **96**. I. 400 u. 1116). In
setzung der Verseifungsverss. mit Wollfett kommt Vf. zu folgenden Re
Wollfette erleiden durch Behandeln mit alkoh. KOH in der Kälte wie in der
unter gewöhnlichem wie unter erhöhtem Druck auſser der Esterspaltung noch
greifende Veränderungen, und zwar um so gröſsere, je energischer die Beh
erfolgt. Es läſst sich schon in der Kälte vollkommene Verseifung erzielen.
Methode giebt die Garantie, daſs einerseits sämtliche Ester des Wollfettes
sind, andererseits keinerlei sekundäre Rkk. stattgefunden haben.

COCHENHAUSEN beobachtete beim Verseifen von Wollfett nach dem Ve
HENRIQUES Trennung der alkoh. Lauge von der PAe.-Lsg., Vf. schreibt d
seinen Verss. nie eingetretene Erscheinung einem Wassergehalt in der alkoh.
COCHENHAUSEN's zu. Der genau nach Vf. angesetzte Vers. bleibt einige Ze
dann trübt sich die Fl. unter allmählicher pulveriger Ausscheidung der ge
swl. Seifen. Das von COCHENHAUSEN geforderte Umrühren ist somit üb
Die von COCHENHAUSEN bei kalter Verseifung gegenüber den Zahlen des Vf
niedrigen Verseifungszahlen erklären sich dadurch, daſs COCHENHAUSEN zur
titration nicht wie Vf. alkoh., sondern wss. S. anwandte, durch das W. d
erfolgt bereits eine teilweise Zersetzung der gegen W. äuſserst empfindlichen
fettseifen.

Ein Lanolinum anhydricum und ein rohes Wollfett von JAFFE u.
STÄDTER wurden vom Vf. seinen neuen Verss. zu Grunde gelegt. Nach
mit $^1/_2$-N. alkoh. KOH am Rückfluſskühler verseift und mit alkoh. HCl
titriert, ergab ersteres in fünf Verss. Zahlen von 88,71 bis 98,51. (Ref.,
HERBIG's Verf. Zahlen erhielt, die im Maximum um drei Einheiten diffe
möchte der Vermutung Raum geben, daſs die groſsen Schwankungen bei HE
vielleicht auf schlechter Resistenz der verwendeten Glasgefäſse beruhen. Vgl. H
MANN **95**. I. 1084). Die kalte Verseifung gab unter Einhaltung gleicher Zeit
Temperaturen sehr gut stimmende Werte, die indes mit der Reaktionsdauer be
lich wachsen. Z. B. Lanolin anhydricum nach 6 Stdn. 71,48, nach 24 Stdn.
nach 7 Tagen 93,42; analog bei dem rohen Wollfett nach 15 Stdn. 115,90,
24 Stdn. 122,40, nach 7 Tagen 128,18. Oxydation konnte hier nicht eing
haben, da bei Ausführung der Verss. in H gleichwertige Zahlen resultierten.
nach 8 Tage langer kalter Verseifung verbliebenen unverseiften Bestandteile
und von neuem mit alkoh. NaOH kalt verseift, zeigten, daſs die Wirkung des
noch weiter ging. Die von HERBIG beim Behandeln von Cholesterin mit
KOH unter Druck erhaltenen „Säurezahlen" des Cholesterins, 4,6—8,3, dest

s auf eine Zers. durch das Alkali. Die durch 24-stündige, kalte Verseifung en Werte betrachtet Vf. vorläufig als die zuverlässigsten.

ı klar zu stellen, bis zu welcher Verdünnung Alkali noch verseifend auf Ester führte der Vf. die kalte Verseifung mit einer gröfseren Reihe Äthylester in ise aus, dafs er die PAe.-Lsg. des Esters mit einer gegenüber der berechneten um einen Bruchteil eines Prozentes geringeren Menge alkoh. NaOH 20 Stdn. stehen liefs. Die tabellarisch gegebenen Resultate zeigen, dafs auch ohne ıufs an Alkali die Verseifung weit vorschreitet. Beim Ester der Ameisens. tals. wurde das Alkali völlig verbraucht, bei Essigs. zu 97,9%. Bei den n Homologen der Essigs. sank der Verbrauch mit steigendem Molekular-. Bei Stearins. stieg er jedoch wieder auf 98,1%. Zweibasische SS. ergaben ahlen, die bei Doppelbindungen etwas sinken. Zitronens. zeigt verhältnis-niederen Verbrauch (88,2%). Unter den aromatischen SS. tritt Salicyls. mit ringen Zahl 4,8% hervor. Der Grad der Verseifung stand in keinem Zu-nhang mit Art und Menge der aus der Lsg. sich abscheidenden Salze. Je e Überschüsse von Ester auf das Alkali wirken, desto schneller wurde dasselbe len. Mit äquivalenten Mengen der verschiedenen Ester, und zwar zu 200%, erschufs gegen die zur Bindung des Alkalis nötigen Menge ausgeführte Verss. ı, dafs auch hier bei den stärkeren SS. (Ameisens., Essigs., Milchs., mehr-e Fettss.) das Alkali bis in die stärkste Verdünnung hinein verseifend wirkt. n der Propions. folgenden Gliedern geht die Verseifung mit steigendem Mole-ewicht analog der vorigen Versuchsreihe langsamer. Stearins. verhält sich wie ns., nach 9 Stdn. ist das Alkali bis auf einen ganz geringen Rest (= 1 Tropfen -S.) gebunden, doch dieser Rest ist selbst nach 24 Stunden noch vorhanden. ters. war infolge der Doppelbindung schwächer als die normale. Citronens. u. s. wirkten hier im Gegensatz zu der 1. Versuchsreihe sehr rasch. Das Gesamt-it ist, dafs die Säureäthylester in der Kälte auch ohne Überschufs von Alkali verseift werden.

n einer Nachschrift äufsert Verfasser Zweifel über den Wert der von Ulzer Seidel (Seite 323) auf das Wollfett angewandten Verseifungsmethode. (Z. w. Ch. **1896**. 423—28. 15/7. Chem. Labor. f. Handel u. Industrie. Berlin.)

Schmitz-Dumont.

M. Ehrmann, *Fortschritte der Farbenindustrie im Jahre 1895.* 1. Di- und henylmethanderivate. Geigy erhielt aus p-Nitrotoluol durch Einw. von efel und Schwefelalkalien in alkoh. Lsg. p-Amidobenzaldehyd. Oesinger kon-irt Piperonal mit aromatischen Aminen zu Farbstoffen. Die Berliner Anilin-fabrik verwendet o-Chlor-p-dimethylamidobenzaldehyd. Tetramethyldiamido-hydrol wurde von Geigy mit der Sulfos. eines KW-stoffes, nämlich mit m-Toluol-s. zu einer Leukobase kondensiert. Prud'homme erhielt aus Hydrol u. sekun-n oder tertiären Aminen in konz. H_2SO_4 grüne Farbstoffe, während in alkoh. Violett oder Blau entsteht. Sehr interessant ist die Umlagerung des Hydroxyl-s (I.) in Fuchsin (II.) vom gleichen Chemiker.

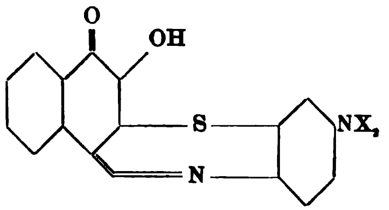
$$\underset{\text{I.}}{(H_2NC_6H_4)_2.\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}—C_6H_4NHOH} \longrightarrow \underset{\text{II.}}{(H_2NC_6H_4N_2\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}—C_6H_4NH_2}$$

Dieses Hydroxylamin bildet sich vielleicht auch intermediär bei der Elektrolyse Nitrodiamidotriphenylmethans. Neue gemischte Rhodamine erhielt Bindsched-l & Co. (DRP. 85 931), indem er zunächst 1 Mol. Phtalsäureanhydrid u. 1 Mol. Amidophenol in Bzl.-Lsg. u. dieses Kondensationsprod. dann in H_2SO_4-Lsg. mit einem

zweiten Mol. eines m-Amidophenols kondensierte. MEISTER LUCIUS & BRÜNING (DRP. 85/885) stellen gleichfalls gemischte Rhodamine dar, indem sie Fluoresceïnchlorid zunächst mit 1 Mol. Anilin in Phenollsg. und dieses Prod. dann mit einem zweiten Amin oder der Sulfos. eines solchen kondensieren. Das Resorcin der Naphtalinreihe wurde von BAYER & Co. gewonnen durch Erhitzen der 2-4-8-Amidonaphtolsulfos. mit SS. auf 235°. Dasselbe liefert mit Phtalsäure ein Fluoresceïn (DRP. 84 990). Phtalonsäure soll zur Darst. von Rhodaminfarbstoffen verwendet werden. FISCHESSER (franz. P. 249 047) stellt Rhodamine dar mit gemischten Säureanhydriden, z. B. Bernsteinphtalsäureanhydrid, $C_6H_4{<}{CO-CO \atop CO-CO}{>}C_2H_4$. Die Kondensierung von Rhodaminen mit aromatischen Hydrazinen liefsen sich MEISTER LUCIUS & BRÜNING patentieren (DRP. 85 242). Eosin läfst sich in ein bromiertes Cöruleïn überführen durch Erhitzen mit rauchender H_2SO_4 auf 125—130°. Der Farbstoff zieht auf Chrom blaugrün (MEISTER LUCIUS & BRÜNING). Durch Erhitzen mit Pyrogallol können auch die Rhodamine in beizenziehende Farbstoffe verwandelt werden (Badische). Durch Kondensation von tertiären aromatischen Aminen mit Aldehydosalicyls. entstehen gleichfalls Beizenfarben, die auf Chrom Blau und Violett geben. Das von CLASSEN und LOB dargestellte Tetrajodphenolphtaleïn („Nosophen") zeigt wertvolle, antiseptische Eigenschaften.

2. Thiazine und Oxazine. Eine Reihe neuer, beizenfärbender Thiazinfarbstoffe wurde von BAYER dargestellt aus Alkylparaphenylendiaminthiosulfonaten und β-Naphtochinon, 1-2- und 2-1-Nitrosonaphtol, Amidonaphtol und ähnlichen Verbb. Nahe verwandte Farbstoffe stellte die Berliner Anilinfarbenfabrik dar durch Behandeln der aus p-Diaminen und β-Naphtochinon erhältlichen Kondensationsprodd. mit Schwefelsesquioxyd (DRP. 83 269, 83 967, 83 970). Diesen Farbstoffen kommt wahrscheinlich die Formel III. zu.

III.



Diese Farbstoffe geben auf Chrom sehr lichtechte, blaue Färbungen. Ein grüner Farbstoff entsteht nach DAHL (DRP. 82 097) durch Kondensation von Naphtochinonsulfos. 1-2-4- mit 1-2-4-Amidonaphtolsulfos. in wss., alk. oder saurer Lsg. Wahrscheinlich wird bei dem Vorgang die Sulfogruppe der Naphtochinonsulfos. eliminiert. Der Gallocyaninfarbstoff aus Gallaminsäure und Nitrosodiäthylanilin giebt mit Resorcin einen grünen Leukokörper, welcher auf Chrombeize gedruckt und oxydiert ein schönes Blau giebt („Phenocyanin"). Das Gallaminblau wurde auch mit Dinitrochlorbenzol kondensiert und entweder durch Disulfit oder weitere Einführung eines sulfonierten Anilidorestes l. gemacht. Ein Grün entsteht auch durch Nitrierung des sulfonierten Anilidogallaminblaues selbst. Nitrosoderivate nicht alkylierter m-Amidophenole erhielt LEONHARDT (DRP. 86 068) durch Einwirkung von salpetriger S. auf acetylierte Amidophenole und nachfolgende Verseifung. (Forts. folgt.) (Mon. scient. [4.] **10**. II. 498—504.) MÜHLERT.

R. Colson, *Einwirkung des Zinks auf die photographische Platte.* Bringt man eine Bromsilbergelatineplatte in direkten Kontakt mit einem mit Schmirgelpapier teilweise gereinigtem Zn-Blech oder stellt die photographische Platte räumlich getrennt nahe dem Blech gegenüber, so zeigt die 24 Stunden später entwickelte Platte sich grau gefärbt, und zwar am dunkelsten gegenüber den rein metallischen Stellen der Blechoberfläche, während den oxydierten Stellen gegenüber die photographische Platte unverändert bleibt. Diese Erscheinung ist auf Wirkung des von metallischem

Zn-Flächen ausströmenden Zn-Dampfes zurückzuführen. In dem Maße, wie sich die metallische Oberfläche an der Luft oxydiert, nimmt die Entw. des Zn-Dampfes und damit auch die Einw. des Zn auf die Bromsilbergelatine ab. Das Experiment hat weiter gezeigt, daſs Zn-Dampf noch eine dreifache Lage starkes Konzeptpapier, sowie das gewöhnliche photographische Albuminpapier zu durchdringen vermag. Karton ist undurchlässig, schwarzes Papier sehr wenig durchlässig, Holz nur in sehr dünner Schicht u. um so weniger, je dichter es ist. Metalle, Glas, krystallisierte Substanzen, Gummi etc. sind undurchdringlich für Zn-Dampf. Trockene Druckerschwärze ist durchlässig, Schreibtinte infolge ihres Gummigehaltes undurchlässig. Vf. weist darauf hin, daſs nunmehr gewisse Reproduktionen statt mit Licht durch Einw. von Zn hergestellt werden können, daſs ferner an photographischen App. metallische Zn-Oberflächen zu vermeiden sind. AgCl, $AgNO_3$, $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ zeigten sich unempfindlich gegen den Zn-Dampf. Mg und Cd verhalten sich wie das Zn und wirken mit nahezu gleicher Intensität. An Pb, Sn, Cu, Fe, Al wurde die besprochene Erscheinung nicht wahrgenommen. Vf. benutzte bei seinen Verss. als Entwickler Metol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 49—51. [6/7.*].) Schmitz-Dumont.

H. Amsel, *Zur Kenntnis harzsaurer Metalloxyde.* Harzsaure Metalloxyde, aus Colophonium dargestellt, gewinnen mehr und mehr Bedeutung in der *Firnisfabrikation*. Unter der Bezeichnung Manganextrakt, harzsaures Mangan, harzsaures Blei, harzsaures Blei-Mangan etc. werden Präparate in den Handel gebracht, welche, dem auf 140° erhitzten Leinöl allmählich zu 1 oder mehr Prozent zugesetzt, einen guten Firnis liefern sollen. Da Kolophonium nach Maly aus 80% Abietinsäure, $C_{44}H_{62}O_4$ und 20% eines Gemenges der isomeren Pinins., Sylvins., Pimars., $C_{20}H_{30}O_2$, besteht, so würde das aus Kolophonium erhaltene harzsaure Pb, aus 77,1% abietinsaurem Pb u. 22,9% sylvinpimarsaurem Pb zusammengesetzt, 24,96% Pb enthalten. Analog berechnet sich für das harzsaure Mangan 80,3% abietinsaures und 19,7% silvinpimarsaures Mn mit 7,74% Mn. Nach neueren Angaben soll Abientins. $C_{19}H_{28}O_2$ sein; die hiernach berechneten Werte für Pb und Mn weichen nur unwesentlich von den vorstehenden ab. Zur Beurteilung der harzsauren Metalloxyde, bezw. zur Erkennung eines die Qualität vermindernden Harzzusatzes bietet sich somit in erster Linie die Bestimmung der Metalle dar. Man verascht zu diesem Zwecke die Präparate direkt oder zerstört die Harzmasse durch konz. H_2SO_4 u. konz. HNO_3. Eine Verflüchtigung der Metalle bei direkter Einäscherung im Porzellantiegel trat nicht ein. Eine Reihe derartiger Präparate ergab folgende Zahlen:

1. Manganextrakt 8,5% Mn. — 2. Harzsaures Mangan, geschmolzen 4,02% Mn. — 3. Harzsaures Mangan, niedergeschlagen 10,3% Mn. — 4. Harzsaures Blei-Mangan I 8,1% Pb; 2,3% Mn. — 5. Harzsaures Blei-Mangan II 7,0% Pb; 5,23% Mn. — 6. Harzsaures Blei, geschmolzen 20,4% Pb. — 7. Harzsaures Blei, niedergeschlagen 25,7% Pb. — 8. Harzsaures Blei I 28,1% Pb. — 9. Harzsaures Blei II 11,1%. — 10. Harzsaures Blei III 28,2%. Präparat 9. würde demnach noch 50% unangegriffenes Harz enthalten. Da Colophonium pro 1 kg 24—30 Pfg., harzsaure Metalloxyde 240—300 Pfg. kosten, so sind Präparate wie 9. recht minderwertig; überdies wird das beigemengte Colophon den Firnis klebrig machen. Präparat 2. u. 4. sind ebenfalls nicht rein; für 4. berechnet sich 36,4% Harz. Bestimmung der Säure- u. Verseifungszahl giebt keinen Aufschluſs über die Beschaffenheit der harzsauren Metalloxyde. (Z. Angew. Ch. **1896**. 429—33. 15/7. Untersuchungsamt des Deutschen Maler-Bundes, Kiel.) Schmitz-Dumont.

A. Harpf, *Schwefeldioxyd, Darstellung und Verbrauch desselben in Sulfitstofffabriken.* (Forts. v. S. 373.) Vf. legt weiter dar, daſs seine Beurteilung der Stückkiesöfen sich durchaus mit den Angaben des Lunge'schen Handbuches der Soda-

industrie deckt, u. daſs die oft noch 6—8% S im Abbrand belassende Röstung mit diesen Öfen hauptsächlich in mangelhafter Zerkleinerung des Kieses begründet ist. Der Kies müſste auf eine Korngröſse von 30—40 mm Durchmesser zerkleinert werden. Hinsichtlich des Malétra-Plattenofen giebt Vf. alle von LUNGE angeführten Vorteile zu, soweit diese Öfen für Schwefelsäurefabriken in Betracht kommen. Bei den in der Sulfitstofffabrikation gegebenen Verhältnissen muſs jedoch Vf. auf Grund seiner Erfahrungen im praktischen Betrieb mit Malétra-Öfen dieselben als ungeeignet für die Sulfitlaugengewinnung bezeichnen. Der vom Vf. beobachtete Betrieb, höchstwahrscheinlich der einzige zur Zeit mit Malétraöfen arbeitende, ergab auf 100% aus der verwandten Kiesblende abgerösteten S 56,3% als SO_2 und 3,2% als SO_3 in der aus dem Mitscherlichturm hervorgehenden Lauge (dieser SO_3-Gehalt entsprechend der Sättigung der Lauge mit $CaSO_4$). 40% S waren also Verlust, und zwar verursacht durch Oxydation zu SO_3 im Ofen. Dieser reichen Bildung von SO_3 entsprechend, trat im Turm massenhaft $CaSO_4$ auf, das den Turm verstopfte u. empfindlich den Betrieb störte. Die reiche Bildung von SO_3 im Ofen erklärt sich durch Kontaktwirkung der in den oberen Etagen des Ofens heftig glühenden Chamotteplatten. Überdieſs muſs noch berücksichtigt werden, daſs die Gase des Malétraofens im Schwefelsäurebetrieb in das gut ziehende Kammersystem übertreten, während sie im Mitscherlichturm unter schwachem Überdruck stehen (vergl. **92.** 1053). (DINGL. Pol. J. **301.** 40—44. Mai. Przibram i. Böhmen.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Harpf, *Schwefeldioxyd, Darstellung und Verbrauch desselben in Sulfitstofffabriken.* Das wesentliche der umfangreichen, viel positives Beobachtungsmaterial beibringenden Arbeit ist bereits in dem Referat LUNGE, **96.** I. 982 und HARPF, II. S. 373) berichtet. (Centralbl. f. Österr. Ung. Papierindustrie. **1895.** Sep. v. Vf.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Harpf, *Rotwerden von Sulfitstoff.* Vf. teilt eine Reihe Verss. mit, welche beweisen, daſs das Rotwerden des Sulfitstoffes nicht Folge eines Fe-Gehaltes, sondern einer Oxydation der an der Faser noch haftenden Inkrusten oder aus der Kochlauge auf die Faser niedergeschlagener organischer Stoffe ist. Ein mit 1% $FeSO_4$ und Sulfitlauge behandelter Sulfitstoff wurde beim Lagern an Luft u. Sonnenlicht nicht rot, sondern gelblichgrau, in Übereinstimmung mit dem Grauwerden von Sulfitstoff beim Arbeiten mit Fe-haltigen Wässern. Zur Vermeidung des Rotwerdens ist der gut weich gekochte, gründlich ausgewaschene Stoff trocken und abseits von Orten, wo Cl oder andere Oxydationsmittel hingelangen können, zu lagern. (Wochenbl. f. Papierfabrikation. **1895.** Sep. v. Vf.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Harpf, *Abfallholz der Sulfitstofffabrikation.* Die Abhandlung beleuchtet kritisch die bisher üblichen Verwendungen des Abfallholzes und empfiehlt als geeignetste Vermahlung desselben auf dem Schleifapp. von ESCHER-WYSS & Co. in Zürich. Der so gewonnene Holzstoff ist für Pappenfabrikation verwendbar. (Centralbl. f. Österr. Ung. Papierindustrie. **1896.** Nr. 10. Sep. v. Vf.) SCHMITZ-DUMONT.

G. Lunge, *Erklärung.* Polemische Bemerkungen zu den Ausführungen von A. HARPF über *Schwefeldioxyd. Darst. für Sulfitstofffabrikation* (S. 373). (DINGL. Pol. J. **301.** 94 u. 95.) SCHMITZ-DUMONT.

R. A. Ostrejko, *Über den Einfluſs von Sonnenlicht und Luft auf Erdölprodukte und über die Fähigkeit des Erdöles und seiner Produkte, Bestandteile der Luft zu absorbieren.* Versuche mit 1. rohem Solaröldestillat, 2. Solaröl, welches mit rauchender Schwefels. gereinigt und durch Knochenkohle filtriert war u. 3. mit gröſserer Menge Schwefels. gereinigtem u. mehrfach durch Knochenkohle filtriertem Solaröl ergeben, daſs ersteres, in einer Eudiometerröhre dem Lichte ausgesetzt, die über ihm befind-

liche Luftmenge in 12, das zweite in 14, letzteres erst nach 41 Tagen absorbiert; die Farbe des ersten Produktes dunkelt unter Licht- u. Lufteinwirkung in 40 Tagen von 3 auf 2 mm, des zweiten von 33 auf 7 mm, des dritten von 58 auf $6^1/_2$ mm nach der Kolorimeterskala nach, u. die Acidität wird dabei fast verdoppelt. Weitere Versuche betreffen die Absorptionsfähigkeit des Petroleums für bestimmte Gase, nämlich CO_2, N, O, H und N_2O. Während der ersten neun Stunden der Versuchsdauer, in denen kein Licht zugelassen, wurde N_2O, CO_2 u. O teilweise absorbiert. Während weiterer 32 Stunden im Dunkeln waren die Volumänderungen nur noch gering, N, H u. Luft wurden nicht absorbiert. Als die Apparate dem Sonnenlichte ausgesetzt wurden, begann die Absorption in allen Eudiometerröhren, u. zwar dauerte die Absorption des N_2O $3^3/_4$ Stdn., des CO_2 4 Stdn., des O 8 Stdn., des N 2 Tage, der Luft 1 Stde. weniger als die des N. Zur gänzlichen Absorption des Wasserstoffes waren 4 Tage Lichteinwirkung erforderlich. Diese Fähigkeit des Erdöles, verschiedene Gase zu absorbieren, wodurch die chemische Zusammensetzung geändert wird, läfst darauf schliefsen, dafs das aus den Bohrlöchern zu Tage tretende Petroleum auch schon durch im Grundwasser etc. gelöste Gase verändert ist, das bei Hypothesen über die Entstehung des Erdöles, welche sich auf die chemische Zusammensetzung desselben stützen, zu berücksichtigen ist. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obtschtsch. **1896**. 10. Heft 6. 1; Chem.-Ztg. **20**. Rep. 196—97.) Meyer.

M. Dennstedt, *Zur Petroleumfrage*. An der Hand des vorhandenen statistischen Materials über Petroleumunterss., sowie durch eigene Verss. prüfte Vf. die Berechtigung der von vielen Seiten (Engler, Kohlmann, Sendtner, Neufeldt) über Verschlechterung des amerikanischen Petroleums erhobenen Klagen. Zur Beurteilung der Leuchtkraft zieht er ausschliefslich die Resultate der fraktionierten Destillation nach Engler in Betracht, weil nur hierüber umfangreiches Untersuchungsmaterial des Petroleums, u. zwar besonders aus früheren Jahren vorliegt. Den von Kissling (**95**. I. 1191), Lobry de Bruyn (**96**. I. 1117), Neufeldt (**95**. II. 1096) an dem Engler'schen Kolben gerügten Mängeln legt Vf. keine Bedeutung bei, da nach seinen Erfahrungen bei Vornahme der Destillation an einem vor Zug geschützten Orte auch von verschiedenen Experimentatoren für das nämliche Öl durchaus genügend übereinstimmende Zahlen erhalten werden, bei den einzelnen Fraktionen kommen höchstens Differenzen von 0,5—1% vor. Ein Dephlegmator ist nur erforderlich, wenn die Bestandteile mit F. $<100^0$ zu bestimmen sind. Hierfür bediente sich Vf. eines Le Bell-Henniger Rohrs mit 4—5 Kugeln. Als zuverlässigstes Vergleichsmaterial wählt Vf. die von den Hamburger wissenschaftlichen Anstalten über Unters. der von 1886—95 über Hamburg eingegangenen Petroleumsorten veröffentlichten Zahlen, u. zwar mit Ausschlufs der Luxusöle, wie „Water white, Snow white, Astralöl etc.“ (ihre Menge wuchs von 0,7% 1886 auf etwa 10% 1895 der Gesamteinfuhr). Diese Zahlen zeigen übereinstimmend mit denen von Engler u. Neufeldt in den letzten Jahren Erniedrigung des Testpunktes und des D., Erhöhung der Petrolessenzen (Fraktion bis 150°), Verminderung der eigentlichen Brennöle und Schweröle. Trotz der Abnahme der eigentlichen Leuchtölfraktion läfst sich eine wesentliche Verschlechterung der Brennfähigkeit und Leuchtkraft nicht ohne weiteres behaupten, da ein hoher Gehalt an Essenzen, sowie ein niederer Gehalt an Schwerölen Brennfähigkeit und Leuchtkraft fördern. In 1894 hatte gegenüber 1886 der Gehalt an Essenzen um 5,8% zu-, an Schwerölen um 5,09% abgenommen. Eine vom Vf. mit einer Durchschnittsprobe verschiedener in Tanks transportierten Petrollieferungen vorgenommene genauere Fraktionierung ergab im Vergleich zu einer gleichartigen von Engler aus 1886, dafs ganz besonders der Gehalt der ganz niedrig siedenden (bis 130°) Essenzen zu-, und von den Schwerölen besonders die ganz hochsiedenden abgenommen hatten, woraus Vf. eine Verbesserung des amerikanischen

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Petroleums hinsichtlich Brenn- und Leuchtfähigkeit seit 1886 folgert. Den hiergegen möglichen Einwand, daſs bei dem hohen Gehalt an niedrigsiedenden Bestandteilen diese in der Lampe schnell wegbrennen u. so den Rückstand schwerer u. schlechter verbrennbar machen, weist Vf. ab durch Verbrennen von gewöhnlichem Tankpetroleum in einer Lampe u. Unters. des nach verschieden langer Brenndauer hinterbleibenden Öles. Das ursprüngliche Öl zeigte Testpunkt 21,0°; D. 0,798; F. bis 150° 19,7%; F. >270° 31,8%. Die nach Verbrennen von $^1/_5$, $^2/_5$, $^3/_5$, $^4/_5$ seines Volums in der Lampe auftretenden Änderungen dieser Zahlen blieben stets in den Grenzen der Versuchsfehler. Es ist also in keiner Weise eine Verschlechterung des seit 1886 importierten Petroleums hinsichtlich Brenn- u. Leuchtfähigkeit zu konstatieren.

Neufeldt hat Berücksichtigung des E. bei Petroleumprüfung vorgeschlagen und —14° als unterste zulässige Grenze angegeben; Vf. glaubt —10° genügend, da Petroleum mit diesem E. auch bei Winterkälte durch die Lampenwärme flüssig erhalten wird.

Eine Verschlechterung hinsichtlich der Feuergefährlichkeit ist allerdings vorhanden. Bei dem in Hamburg eingeführten Petroleum stieg dieselbe von 1887—1890, ging dann wieder zurück bis 1893 u. stieg 1894 u. besonders 1895 ganz bedeutend. Die Feuergefährlickkeit nimmt mit Abnahme des Entflammungspunktes in viel stärkerem Verhältnisse zu, als sich dies im Entflammungspunkt ausdrückt. Dies gilt speziell für Öle, welche unter 23° entflammbar sind. Die erhöhte Feuergefährlichkeit beruht auf Zunahme der unter 100° siedenden Bestandteile. Unter Anwendung eines Le Bell-Henniger-Rohres fand Vf. bei Ölen mit 22,4—22,9° Testpunkt 1 bis 8% unter 100, bezw. 110° siedender Bestandteile; durch Abdestillieren derselben erhöhte sich der Testpunkt auf 34—39,6°. Umgekehrt wurde durch Zusatz des Dest. bis 110° zu einem Öl, dessen Abeltest >40°, bei 3% dieser Punkt auf 32°, bei 10,8% auf 18,8° herabgesetzt. Nach diesen Resultaten verlangt Vf. von einem Handelspotroleum, daſs es mit einem 4—5-kugeligen Le-Bell-Henninger-Aufsatz fraktioniert keine unter 100° verdichtbaren Dämpfe abgiebt. Es sind dringend darum die Öle mit Abeldest 21—23° vom Handel auszuschlieſsen. Eine Erhöhung des Entflammungspunktes auf 40°, wie Lobry de Bruyn vorgeschlagen, würde jedoch so tief in die Petroleumindustrie eingreifen, daſs ihre Notwendigkeit vorerst noch genauer zu prüfen ist. Betreffs Entfernung der leichtflüchtigen Essenzen erinnert Vf. an das Verf. von Myers (Einblasen eines kräftigen Luftstromes in das Petroleum) und führt die Ergebnisse eigener Verss. nach dem gleichen Prinzip an, welche zeigen, daſs selbst bei Erwärmen des Öles während des Durchtreibens von Luft fast nur unter 120° siedende Prodd. fortgehen. Der Testpunkt eines Öles 21° wurde durch diese Operation je nach Dauer des Luftdurchtreibens und Erwärmung des Öles auf 24—36° erhöht, wobei das Öl entsprechend 1,7—7,8% verlor. Die so gereinigten Öle waren stets frei von Prodd. F. <120°. (Chem.-Ztg. **20.** 637—40. 15/8.) Schmitz-Dumont.

W. Leybold, *Über Wiederbelebung von Reinigungsmasse.* Nach einem kurzen Überblick über den Regenerationsprozeſs der Gasreinigungsmasse durch Lagern bei Zutritt von Luft u. Feuchtigkeit wird beschrieben, wie sich der Gang des Prozesses bis zu seiner Beendigung verfolgen läſst, einmal aus dem mittels HCl aus der M. (FeS) entwickelten Volum H_2S zum anderen Male aus dem Anwachsen des O-Gehaltes in dem in der M. vorhandenen Gase. Nach 6 Tagen, dem Endpunkt des Regenerationsprozesses, war z. B. der anfangs 0,4 Volumprozente betragende O-Gehalt im Inneren der M. auf 20 Volumprozente gestiegen, also nahezu auf den der äuſseren Atmosphäre. Das H_2S-Volum bestimmte Vf. durch Zers. von 25 g der M., den zu unterst liegenden Partien entnommen, mit 50 ccm HCl (1 Tl. rohe HCl 20° B. + 1 Tl. Wasser) in einem grob gearbeiteten Knop'schen Azotometer oder mittels der Bunte'schen Bürette. Z. B. gaben 100 g M. am ersten Tage 974,4 ccm H_2S; am

zweiten Tage 162,0 ccm, am dritten Tag 14,0 ccm; am vierten Tage 0,00 ccm. (J. f. Gasbel. **39**. 500—1. 1/8. Hamburg.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Fischer, *Spiritusglühlicht im Vergleich mit anderen Beleuchtungsarten.* Aus den über Brennmaterialverbrauch, Lichtstärke etc. gemachten Angaben folgt, daſs Gasglühlicht am billigsten ist, dann folgt gutes Erdöllicht und Spiritusglühlicht; elektrisches Glühlicht ist am teuersten. Für den Schreibtisch ist von tragbaren Lampen das Spiritusglühlicht am geeignetsten. (Z. Angew. Ch. **1896**. 433—34.) SCHMITZ-DUMONT.

F. H. Haenlein, *J. v. Schroeder's Versuche über den Enthaarungsprozeſs durch „Schwitzen" und durch Äschern.* Die von SCHROEDER und dem Vf. ausgeführten Verss. führten zu folgenden Schlüssen: Die Menge des Kalkes im Kalkäscher hat innerhalb weiter Grenzen keinen Einfluſs auf die Schnelligkeit der Enthaarung. Ein Zusatz von gebrauchter Äscherlauge zu der frisch bereiteten, welcher vielfach in der Praxis von den Gerbern gemacht wird, hat ebenfalls keine Beschleunigung des Enthaarungsprozesses zur Folge. Die enthaarende Wirkung des Kalkäschers auf die Felle ist unabhängig von Bakterien, eine chemische Wirkung des Kalkes bestehend in Auflösung der MALPIGHI'schen Schicht. (DINGL. Pol. J. **301**. 65—70; 90—94.) SCHMITZ-DUMONT.

Litteratur.

Lunge, Dr. Georg, Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum zu Zürich. Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige. Zweite vollkommen umgearbeitete Auflage. Dritter Band. Mit 234 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8°. XVI und 707 Seiten. Braunschweig 1896. VIEWEG u. Sohn.

Der vorliegende dritte Band bildet den Schluſs des Werkes, dessen wir bei der Besprechung der beiden ersten Bände bereits zweimal Gelegenheit hatten, rühmend zu gedenken (**93**. II. 402 u. **95**. I. 405). Er trägt in noch höherem Maſse als jene, mit Ausnahme weniger Kapitel, den Charakter eines ganz neuen Werkes, zu dem die erste Auflage nur die Grundlage bildet. Auf den ersten 148 Seiten wird mit besonderer Ausführlichkeit und Gründlichkeit das Ammoniaksodaverfahren behandelt (Geschichtliches; die ammoniakalische Salzlösung; Darst. der Kohlensäure; Fällung des Natriumbicarbonats durch Carbonisation; Filtrieren; Trocknen, Calcinieren; Wiedergewinnung des Ammoniaks, Analysen, Kosten, Statistik. Andere Formen des Ammoniaksodaverfahrens. Fabrikation von käuflichem Natriumbicarbonat). — Im zweiten Buche werden verschiedene Verfahren zur Sodafabrikation besprochen (Sodafabrikation aus Kryolith; Darst. von Soda unmittelbar aus Chlornatrium; Soda aus Natriumsulfat ohne Umwandlung in Schwefelnatrium; Soda aus Natriumsulfat nach Umwandlung in Schwefelnatrium; Sodafabrikation aus Natronsalpeter und Feldspat). — Das dritte Buch handelt von der Industrie des Chlors. Das vierte von der Darst. von Soda, Chlor und Chloraten durch Elektrolyse. (Nach einer geschichtlich-theoretischen Einleitung über Elektrolyse folgen: spezielle Verff. zur elektrolytischen Darst. von Chlor und Soda; Elektrolyse unter Abscheidung von Alkalimetall durch Quecksilberkathoden; Elektrolyse von Chloriden im geschmolzenen Zustande; Chlor aus Salzsäure, Bleichfl.; chlorsaure Salze; spezielle Formen von Elektroden und Diaphragmen). — Im letzten Kapitel endlich giebt der Vf. Nachträge, gröſstenteils zum ersten Bande, welche den Stoff bis zum Abschlusse des Druckes des dritten Bandes (Ende 1895) ergänzen u. diesen Band daher auch für den Schwefelsäurefabrikanten etc. sehr wertvoll machen. K—n.

Löb, Dr. W., Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen. 8°. 42 SS. Halle 1896. W. KNAPP. Preis 2 Mark.

Der durch verschiedene bemerkenswerte Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Elektrochemie bekannte Vf. hat sich der mühevollen Arbeit unterzogen, die sehr verstreuten experimentellen Abhandlungen zu sammeln und zu einem übersichtlichen Ganzen zu verarbeiten, das durch ausführlichen Litteraturnachweis besonders wertvoll ist. Für die mit den Originalarbeiten nicht bekannten würden die behandelten Prozesse ein prägnanteres Bild gewinnen, wenn Vf. die in den Originalabhandlungen vorhandenen Angaben über die Ausbeuten an Prodd. der Elektrolyse, bezw. Elektrosynthese kurz wiedergegeben hätte. —Th.

Thompson, Silvanus P., Prof. der Physik an der technischen Hochschule in London. Die dynamoelektrischen Maschinen, ein Handbuch für Studierende der Elektrotechnik. Deutsche Übersetzung von C. Grawinkel. Halle 1896. W. Knapp. 12 Hefte à 2 Mark.

Es liegt das erste Heft der dritten deutschen Ausgabe vor, bearbeitet nach der fünften englischen Auflage. An Gründlichkeit, Vollständigkeit, Ausführlichkeit ein Werk ersten Ranges, hat sich dieses Buch für Theoretiker und Praktiker in seinen früheren Auflagen als Lehrbuch, wie als Nachschlagewerk trefflich bewährt. Die klare Fassung des Textes, unterstützt durch sehr zahlreiche gute Abbildungen, ermöglicht eine schnelle Orientierung über einen beliebigen Punkt der dynamoelektrischen Maschinen. —Th.

Meyer, R., Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. V. Jahrgang 1895. 8°. XII. und 591 SS. Braunschweig 1896. F. Vieweg. Preis 14 Mark.

Auch in diesem neuen Jahrgang bewährt sich die treffliche Veranlagung dieses Jahrbuches und giebt auf dem verhältnismäfsig beschränkten Raum eine klare, kritische Orientierung über das gesamte neue Forschungsmaterial des Jahres 1895. Besonders hervorzuheben ist, dafs auch die bedeutenderen Neuigkeiten der ausländischen Fachlitteratur mehr als anfangs berücksichtigt und mit kurzer inhaltlicher Bemerkung erwähnt werden. Der Stoff gliedert sich wie früher in 15 Abschnitte. Für Elektrochemie ist zwar kein selbständiger Abschnitt vorgesehen; doch bringt die physikalische Chemie in einem zusammenhängenden Artikel Theorie u. physikalisch-experimentelles Material der Elektrochemie. Die Fortschritte der Elektrochemie in anderen Richtungen sind in den sie charakterisierenden Spezialkapiteln, wie Metallurgie, organische Reduktionen etc. behandelt, und es läfst sich mit Hilfe des ausführlichen Inhaltsverzeichnisses ohne grofse Mühe auch schnell ein Überblick über die Gesamtheit der elektrochemischen Fortschritte gewinnen. Das Werk kann von neuem aufs beste empfohlen werden. Th.

Neumann, Dr. Bernhardt, Die Elektrolyse als Hülfsmittel in der analytischen Chemie. 8°. 41 SS. Halle 1896. W. Knapp. Preis 2 Mark.

Den Lesern des C. wird der Inhalt vorliegender Schrift aus den Referaten über die Arbeiten des Vfs. im wesentlichen bekannt sein. Um so willkommener dürfte ihnen daher das Erscheinen dieser Abhandlung im Buchhandel sein, insbesondere seiner umfassenden litterarischen Anmerkungen halber. Unter dem Gesichtspunkt der Zeitersparnis und Genauigkeit gegenüber den bewährten gewichts- und mafsanalytischen Methoden beleuchtet der Vf. kurz die zahlreichen elektrolytischen Bestimmungs- und Trennungsverfahren und giebt zu den wenigen nach seinem Standpunkt für die analytische Praxis geeigneten einige praktische Winke. Th.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Einführung der Methylsulfonsäuregruppe in aromatische Phenole.* Wenn man Formaldehyd bei Ggw. von neutralen, schwefligsauren Salzen in wss. Lsg. auf Phenole einwirken läfst, so tritt der Methylsulfonsäurerest $-CH_2SO_3H$ in das Molekül der letzteren ein. Wenn man z. B. β-Naphtol in wss. Suspension mit der wss. Lsg. von 1 Mol. Natriumsulfit versetzt, 1 Mol. Formaldehyd zufügt und dann die Fl. längere Zeit auf dem Wasser-

bade erwärmt, so tritt Kondensation ein unter Bildung einer eigentümlichen Sulfos., der auf Grund ihrer Eigenschaften die Konstitution einer Oxynaphtylmethylsulfons. zugeschrieben wird. Die neue Rk. ist einer ausgedehnten Anwendbarkeit fähig und gestattet, in technisch leicht ausführbarer Weise eine grofse Zahl neuer, auf anderem Wege kaum zugänglicher Substanzen darzustellen, die nach den angestellten Unterss. für die Zwecke der Medizin als Antiseptika und für die Farbstofftechnik von Bedeutung sind. (Patentbl. **17**. 483. DRP. 87 335. 14/3. 95.)

Baseler chemische Fabrik Bindschedler, Basel, *Darstellung von neuen Kondensationsprodukten aus Phtalsäureanhydrid und dialkylierten m-Amidophenolen.* Die im Hauptpatent behandelten Kondensationsprodd. aus 1 Mol. Phtalsäureanhydrid u. 1 Mol. Dialkyl-m-amidophenol können in einfachster Weise durch gemeinschaftliches Erhitzen der Komponenten auch ohne die in dem genannten Patent erwähnten indifferenten Lösungsmittel hergestellt werden. Man hat nur die beiden Komponenten, dialkyliertes m-Amidophenol und Phtalsäureanhydrid, mit einander zu verschmelzen und die geschm. Mischung längere Zeit unter Bedingungen zu erwärmen, dafs eine Rhodaminbildung nach dem Verf. des Patentes Nr. 44 002 nicht stattfindet. (Patentbl. **17**. 452. DRP. 87 068. 3/3. 95. — Zus.-Pat. zu 85 931. 10/11. 94.; vgl. C. **96**. I. 1151.)

W. Majert, Falkenberg b. Grünau, *Darstellung von Brenzkatechinmonoacetsäure.* Die Brenzkatechinmonoacets. wird erhalten, indem man 1 Mol. Chloressigsäure auf 1 Mol. Brenzkatechin bei Ggw. von freiem oder kohlensaurem Alkali einwirken läfst. Die aus dem Salz abgeschiedene S. hat folgende Konstitution: $C_6H_4<^{OCH_2COOH}_{OH}$. Sie ist in W. zll., krystallisiert aus demselben in weifsen Nadeln, die bei 131° schm. Das brenzkatechinmonoacetsaure Natrium hat sich als Mittel gegen die Phthisis und Appetitlosigkeit bewährt u. besitzt Vorzüge vor dem Guajakol u. Guajakolcarbonat. (Patentbl. **17**. 483. DRP. 87 336. 21/4. 95.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung von p-Amidobenzaldehyd, sowie von im Kern substituierten p-Amidobenzaldehyden.* In gleicher Weise, wie p-Nitrotoluol und seine Sulfos. nach dem Verf. des Hauptpatentes durch Erhitzen mit einer Lsg. von Schwefel in wss.-alkoh. Alkalilauge, wss.-alkoh. Schwefelalkali oder rauch. Schwefels. in p-Amidobenzaldehyd, bezw. dessen Sulfos. sich überführen läfst, erhält man auch aus a-Nitro-m-xylol und dessen Sulfos. den p-Amido-m-toluylaldehyd und die p-Amido-m-toluylaldehyd-o-sulfosäure. (Patentbl. **17**. 468. DRP. 87 255. 2/8. 95. — Zus.-Pat. zu 86 874. 11/5. 95.; vgl. C. **96**. II. 222.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Diamidophenylazimidobenzol.* Das Diamidophenylazimidobenzol des Hauptpat. Nr. 85 388 läfst sich auch in der Weise darstellen, dafs man als Ausgangsmaterial das zuerst von NIETZKI und ERNST beschriebene, aus 2.4-(a)-Dinitrochlorbenzol und p-Amidoacetanilid dargestellte Dinitroacetylamidophenylamin vom F. 238° benutzt. Unter den im Patent Nr. 85 388 beschriebenen Bedingungen kann man in diesem Körper ebenfalls eine Nitrogruppe, und zwar gleichfalls die der Imidgruppe benachbarte, glatt reduzieren und gelangt so zu einem Nitroamidoacetylamidodiphenylamin vom F. 228°. Behandelt man dieses Prod. unter geeigneten Bedingungen mit salpetriger Säure, so entsteht glatt das entsprechende Nitroacetylamidophenylazimidobenzol. Die Acetylgruppe dieses Körpers läfst sich durch Erhitzen mit verd. SS. oder Alkalien abspalten, und man gelangt so zu dem entsprechenden Nitroamidophenylazimidobenzol. Beim Reduzieren liefert das Nitroamidophenylazimidobenzol das Diamidophenylazimidobenzol vom F. 153° des Patentes Nr. 85 388. Man kann die Abspaltung der Acetylgruppe und die Reduktion der Nitrogruppe auch in einer Operation vornehmen, indem man das Nitroacetylamidophenylazimidobenzol z. B. mit Zinn und Salzs. erwärmt. (Patentbl. **17**. 483. DRP. 87 337. 26/11. 95. — Zus.-Pat. zu 85 388. 16/1. 95.; vgl. C. **96**. I. 1184.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Hydrazinsalzen.* Die Diazoessigester können zum Zweck der Gewinnung von Hydrazinsalzen statt nach dem Verf. des Hauptpatentes mittels Alkali und Metallen auch mittels neutraler schwefligsaurer Salze reduziert werden. Als primäres Prod. erhält man den

Hydrazoessigester in Form seiner Sulfos. Durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure liefert dieses Zwischenprod. Hydrazinsulfat und Glyoxylsäureester. (Patentbl. 17. 482. DRP. 87 131. 14/7. 95. — Zus.-Pat. zu 58 751. 23/1. 91.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Naphtoresorcin.* Die Darst. des Naphtoresorcins geschieht in der Weise, daſs man die β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfos. oder die daraus beim Erhitzen mit W. auf 180 bis 210° zunächst entstehende Dioxynaphtalinsulfos. oder die Salze dieser SS. mit wasserhaltigen Mineralss. auf höhere Temperaturen erhitzt. Unter Elimination der Sulfogruppen u. Ersatz der Amido- durch die Hydroxylgruppe entsteht dann das Naphtoresorcin. Dasselbe ist sll., auch in W. Es krystallisiert aus W. in durchsichtigen, anscheinend sechsseitigen Blättchen oder Tafeln, die sich rosettenförmig schichten u. bei 124° schmelzen. Das Naphtoresorcin soll zur Darst. von Farbstoffen, sowie zu pharmazeut. Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. 17. 498. DRP. 87 429. 10/2. 95.)

Ch. A. Knueppel, Rostock, Mecklenburg, *Darstellung von Chinolin und Chinolinderivaten.* Das Verf. besteht in dem Erhitzen von Arsens. (bezw. Metaarsensäure oder Arsenpentoxyd), Glycerin und konz. Schwefels. mit Anilin u. dessen Derivaten, sowie mit Naphtylamin und Anthramin und deren Derivaten. Seine Vorzüge gegenüber der bekannten Skraup'schen Rk. liegen in der ohne Harzbildung u. glatt verlaufenden Rk. und in der Möglichkeit, groſse Substanzmengen auf einmal verarbeiten zu können, ohne daſs die Ausbeute sich dabei verringert. o-, m- und p-Nitranilin z. B. liefern auf diese Weise die entsprechenden Nitrochinoline. Das aus m- und p-Amidodimethylanilin gewonnene m- und p-Dimethylamidochinolin sd. ungefähr bei 310, bezw. 330°. Aus β-Naphtylamin und β-Anthramin erhält man das β-Naphtochinolin, bezw. β-Anthrachinolin. Auch das β-Amidoalizarin wurde nach dem neuen Verf. in das Chinolinderivat (Dioxy-β-anthrachinolinchinon, Alizarinblau) übergeführt. (Patentbl. 17. 482. DRP. 87 334. 25/11. 94.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung schwefelhaltiger Basen.* Der p-Amidobenzylalkohol u. seine Homologen werden bei Ggw. oder Abwesenheit von SS. durch Schwefelwasserstoff in eine schwefelhaltige, wohlcharakterisierte Base übergeführt. Der Base aus Amidobenzylalkohol soll die Konstitutionsformel $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2.C_6H_4.CH_2}{NH_2.C_6H_4.CH_2}>S$ zukommen, und diese würde demgemäſs als Diamidodibenzylsulfid aufzufassen sein. Das Diamidodibenzylsulfid wird zur völligen Reindarstellung mehrmals aus Lg., in dem es swl. ist, umkrystallisiert. Man erhält es so in feinen, farbl. Schuppen vom F. 105°. Seine Benzoylverb. schmilzt bei 223°, die Acetylverb. bei 188°. Die Base ist identisch mit dem Körper, welchen O. und E. Fischer als p-Amidobenzylalkohol angesprochen haben (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 723). (Patentbl. 17. 467. DRP. 87 059. 14/2. 95.)

O. Schmidt, Berlin, *Reinigung von Abwässern.* Dem zu reinigenden Abwasser werden nacheinander ein humoser Körper, am besten in nassem Zustande aufs feinste gemahlene Braunkohle und hierauf Salze des Eisens, Aluminiums oder Magnesiums zugesetzt, wodurch eine bessere Ausfällung der verunreinigten Substanzen erzielt wird als durch ähnliche Verff., z. B. gemäſs Patentschrift Nr. 42 071, wonach mit Metallsalzen präparierter Torf als Klärmittel dient. (Patentbl. 17. 498. DRP. 87 417. 18/4. 93.)

R. Altmann, Leipzig, *Darstellung von Eisenalbuminat.* Hühnereiweiſs wird mit W. gemischt und nach Zusatz von Essigs. und Eisenchlorür durch Erwärmen zur Koagulation gebracht. Das Koagulat stellt das Eisenalbuminat vor, welches das Eisen in so fest gebundener Form enthält, daſs es mit Schwefelammonium selbst beim Kochen nicht geschwärzt wird; es ist unl. in W., auch in alk. und sauren. (Patentbl. 17. 441. DRP. 87 004. 8/3. 94.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Darstellung der dem Mutterkorn seine geschätzten Eigenschaften verleihenden Substanz.* Verss. haben ergeben, daſs die wirksame Substanz des Mutterkorns in Ä. l., in Petroläther dagegen unl. ist. Das Extraktionsverf. wird daher in der Weise ausgeführt, daſs das Mutterkorn zunächst durch Petroläther entölt und hierauf die wirksame Substanz durch Ä. ausge-

zogen wird. Oder man extrahiert zuerst mit A. u. fällt die wirksame Substanz aus der eingedickten Lsg. durch Petroläther. Sie stellt ein gelbliches, pulverförmiges Präparat dar. (Patentbl. **17.** 441. DRP. 87 098. 15/2. 94.)

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann, Elsafs, *Darstellung von künstlichem Moschus.* An Stelle der nach dem Patente 47 599 anzuwendenden Kohlenwasserstoffe werden die vom Butylxylol sich ableitenden fettaromatischen Ketone, die am besten nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellt werden, zu den entsprechenden Dinitroverbb. nitriert. Aus dem Butylxylylmethylketon erhält man auf diese Weise das Dinitrobutylxylyl-methylketon $C_6(CH_3)_2(C_4H_9)(NO_2)_2.COCH_3$, welches bei 137° schmilzt. Das aus Butylxylyl-propylketon erhältliche Dinitroprod. $C_6(CH_3)_2(C_4H_9)(NO_2)_2.COC_3H_7$ schmilzt bei 128°; das Dinitroprod. des Butylxylyl-isobutylketons $C_6(CH_3)_2(C_4H_9)(NO_2)_2.COCH_2CH(CH_3)_2$ schmilzt bei 150,5°. (Patentbl. **17.** 441. DRP. 87 130. 23/12. 94. — IV. Zus.-Pat. zu 47 599. 3/7. 88. und V. Zus.-Pat. zu 86 447; vgl. C. **96.** II. 222.)

F. v. Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von Mono- und Diphenetidincitronensäure.* Beim Erhitzen von p-Amidophenetol mit Citronens. (oder Citronensäurechlorid oder -ester) auf 100—200° entsteht je nach den angewendeten Gewichtsverhältnissen Mono- oder Diphenetidincitronensäure:

$$1.\ C_3H_5O(COOH)_3 + NH_2C_6H_4OC_2H_5 = C_3H_5O\begin{cases}(COOH)_2\\ CONHC_6H_4OC_2H_5\end{cases} + H_2O.$$

$$2.\ C_3H_5O(COOH)_3 + 2NH_2C_6H_4OC_2H_5 = C_3H_5O\begin{cases}COOH\\ (CONHC_6H_4OC_2H_5)_2\end{cases} + 2H_2O.$$

Die Wasserabspaltung kann auch durch Zusatz der bekannten wasserentziehenden Mittel bewirkt werden. Die Monophenetidincitronens. bildet ein weifses, krystallin. Pulver oder grofse, wasserhelle Krystalle vom F. 72°, ist zll. in h. W., schmeckt und reagiert sauer und löst sich unter Aufbrausen in Sodalsg. Über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 100° geht sie unter Verlust eines Moleküls W. in einen bei 129° schm. Körper über. Die Diphenetidincitronens. ist ein weifses Pulver vom F. 179°, swl. in W., leichter in A. und Natronlauge (besonders beim Erwärmen) und reagiert sauer. In Sodalsg. löst sie sich entsprechend der schweren Löslichkeit ihres Natriumsalzes in Sodalsg. erst in der Hitze. Beide SS. sind Arzneistoffe, welche sich durch ihre niederschlagende, antipyretische und analgetische Wirkung und vor den bisher bekannten Säurederivaten des p-Amidophenetols (Phenacetin u. Laktophenin) durch gröfsere Löslichkeit, somit durch schnellere Wirkung u. infolge ihres Citronensäuregehaltes zugleich durch ihre belebende und anregende Wirkung auf das Herz auszeichnen. (Patentbl. **17.** 498. DRP. 87 428. 13/1. 95.)

B. Jaffé & Darmstädter, Charlottenburg, *Reinigung von Saccharin.* Das Reinigungsverf. basiert auf der Beobachtung, dafs das p-Benzoësäuresulfonamid, von welchem das Rohsaccharin bekanntlich eine mehr oder weniger grofse Menge enthält, in aromatischen Kohlenwasserstoffen (namentlich Xylol) in der Hitze fast unl. ist, während Saccharin von diesem leicht aufgenommen wird u. beim Erkalten der Lsg. fast vollkommen wieder auskrystallisiert. (Patentbl. **17.** 468. DRP. 87 287. 27/4. 95.)

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung eines Wismutsalzes des Kondensationsproduktes aus Gallussäure und Formaldehyd.* Das durch Einw. von Formaldehyd auf Gallussäure in Ggw. von konz. Salzsäure darstellbare Kondensationsprod. $C_{15}H_{12}O_{10}$ stellt eine S. dar, welche sich durch Einw. auf Wismutoxydhydrat, bezw. durch doppelte Umsetzung ihrer Salze mit Wismutsalzen in das Wismutsalz überführen läfst. Dieses Wismutsalz der S. $C_{15}H_{12}O_{10}$ besitzt, wie eingehende klinische Unterss. gelehrt haben, wertvolle therapeutische Eigenschaften und in mancher Beziehung grofse Vorzüge vor anderen medizinisch angewendeten Wismutsalzen, so z. B. vor Bismuthum subgallicum bei kolliquativer Diarrhoe; auch wurde es erfolgreich bei Hautaffektionen u. Darmerkrankungen angewendet, wobei sich ergeben hat, dafs die Substanz Vorzüge vor anderen Verbindungen des Wismuts, z. B. mit Gallussäure etc. hat. (Patentbl. **17.** 452. DRP. 87 099. 18/6. 95.)

F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung eines Kresol und freie Fettsäuren enthaltenden Desinfektionsmittels.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daſs eine Seifenlsg., mit der man Kresol gemischt hat, dadurch die Fähigkeit gewinnt, beträchtliche Mengen freier Fetts. zu lösen. Ein dergestalt zusammengesetztes Desinfektionsmittel teilt mit bekannten, ähnlichen (Solveol, Sapocarbol, Lysol) die Eigenschaft, in W. l. zu sein, macht aber, abweichend von jenen, in verd. Lsg. damit benetzte menschliche Haut oder Operationsinstrumente fast gar nicht schlüpfrig. Am bequemsten erfolgt die Darst. dadurch, daſs man 200 Tle. Kresol nacheinander mit 25 Tln. Natronlauge (35% Gehalt), 100 Tln. Oleïn und 75 Tln. W. unter Umrühren versetzt. (Patentbl. **17**. 468. DRP. 87 275. 25/12. 92.)

Goerlich & Wichmann, Hamburg, *Darstellung von Ammoniak und Sulfiden.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daſs bei der Behandlung einer Lsg. von Nitriten der Alkalien und alk. Erden und diesen sich ähnlich verhaltenden Nitriten mit Schwefelwasserstoff der Nitritstickstoff unter Ausscheidung von Schwefel quantitativ in Ammoniak umgesetzt wird:

$$RNO_2 + 3H_2S = ROH + 3S + NH_3 + H_2O,$$

wobei natürlich bei angewendetem Überschuſs von Schwefelwasserstoff Sulfhydrate gebildet werden. Die Rk. verläuft im Anfang etwas träge, später unter Wärmeentw. u. kann zu Anfang durch Zusatz von etwas Sulfid oder Alkali beschleunigt werden. Das Verf. kann nicht nur zur Verwertung von Schwefelwasserstoff, sondern auch zur Reinigung von solchen enthaltenden Gasen (z. B. Leuchtgas) dienen. Man kann auch die Bildung von Schwefelwasserstoff bei irgendwelchen Prozessen durch vorherige Zufügung von Nitrit verhindern. (Patentbl. **17**. 448. DRP. 87135. 28/4. 95.)

C. Hoepfner, Berlin, *Darstellung von Lösungen der Chloride von Schwermetallen aus gerösteten Erzen mittels schwefliger Säure.* Zinkhaltige Erze werden in bekannter Weise zunächst in Oxyde u. hierauf in Sulfite übergeführt. Durch Behandlung der letzteren mit Chlorcalcium erhält man dann wl. Calciumsulfit und andererseits Chlorzink in Lsg. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man schweflige Säure, Zinkoxyd, Chlorcalcium u. W. in einem geeigneten Gefäſs auf einander einwirken läſst. Chlorzink findet Verwertung durch elektrolytische Scheidung in Zink und Chlor; das Calciumsulfit wird in der Papierfabrikation gebraucht. (Patentbl. **17**. 483. DRP. 87 398. 5/4. 95.)

Export- und Lagerhausgesellschaft (vorm. J. Ferd. Nagel), Hamburg, *Herstellung von Zucker aus Stärkelösungen.* Bei der Verzuckerung der Stärkelsg. mit SS. soll komprimierte Luft von mehr als drei Atmosphären Druck unter Entlassung des Überdrucks durch ein Sicherheitsventil eingelassen und hierdurch die Lsg. in heftige Bewegung versetzt werden, in der Absicht, hohen Druck ohne gleichzeitige hohe Temperaturen (wie sonst beim üblichen Erhitzen unter Druck) zu unterhalten und der Zers. des Zuckers durch zu hohe Temperatur vorzubeugen. (Patentbl. **17**. 450. DRP. 86 830. 28/1. 94.)

J. Weiſs, Brünn, *Herstellung von Bleichflüssigkeit.* Der z. B. unten in das Gefäſs eintretende Elektrolyt (Kochsalzlsg.) wird in seiner ganzen Breite durch die beiden einander gegenüberstehenden, netzförmigen oder gitterartig durchbrochenen Elektrodenplatten (aus Platin) nach einer Richtung hindurchgeführt, wodurch nicht nur die gesamte Fl. mit den Elektroden in Berührung kommt, somit vollständig zers. wird, sondern auch die Gesamtoberfläche letzterer möglichst gut ausgenutzt wird. Die beiden Elektrodenplatten können aus je zwei gitter- oder netzförmigen, event. mit einander vernähten Platten bestehen, zwischen welche Platinabfälle (Blechschnitzel, Drähte etc.) eingebracht werden. Zweckmäſsig wird die negative Elektrode oberhalb der positiven angeordnet, so daſs der an ersterer sich abscheidende Wasserstoff sofort entweichen und keine weitere schädliche Wirkung auf die gebildete Bleichflüssigkeit ausüben kann. (Patentbl. **17**. 478. DRP. 87 077. 8/9. 95.)

Schluſs der Redaktion: den 25. Aug. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

96 Band II. Nr. 12. 16. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Lovén, *Über die Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kräfte r galvanischer Kombinationen aus Silber und Silbersalzen.* Das Prod. aus der omotorischen Kraft π u. der Elektrizitätsmenge ε, d. h. die gesamte elektrische ie einer Kette, ist bekanntlich nicht gleich der durch die Wärmetönung der ten bestimmten Gesamtenergie E, sondern hat bei der absoluten Temperatur T Vert:

$$\pi \varepsilon = E + \varepsilon T \frac{d\pi}{dT}.$$

für Ketten des Typus Silber | Silbernitrat | Kaliumnitrat | Kaliumhaloid | Silber-l | Silber wurde die elektromotorische Kraft und ihr Temperaturkoeffizient be-st. Derselbe ist negativ. Die Gesamtenergie des Umsatzes, der in der Kette erfolgt:

$$AgNO_3 + KX = KNO_3 + AgX,$$

X Chlor, Brom oder Jod bedeutet, ist daher gröfser, als die gewonnene elek-e Energie. Die in rationellen Calorien ausgedrückten Energiemengen sind bei ldung der Silberhaloide die folgenden:

	Gesamt-energie	Elektrische Energie	Differenz gefunden	Differenz aus dem Temperatur-koeffizienten
. . . .	159 K	102,8 K	56,2	52,8
. . . .	201	139,5	61,5	71,1
. . . .	264	189,5	74,5	62,1

Die Übereinstimmung ist im ganzen befriedigend. Die elektromotorischen Kräfte n dieselben, wenn an Stelle der Silberhaloide gleich verdünnte Lsgg. von Silber-l angewandt worden wären, so dafs die Kette eine Konzentrationskette geworden (Z. Physik. Chem. **20**. 456—60. 7/8. Leipzig. II. Chem. Inst.) Bodl.

Paul Walden, *Über die optische Drehung stereoisomerer Verbindungen.* Die ren Unterss. haben ergeben, dafs die Drehung aktiver Substanzen nicht aus-fslich durch das Gewicht der Seitenketten bestimmt wird, sondern dafs Konsti-unterschiede von grofser Bedeutung sind. Die nachfolgenden Unterss. ergeben, auch die feinsten Konstitutionsunterschiede, wie sie in geometrischen Isomeren mmen, in den Werten für die spezifische Drehung deutlich zum Ausdruck en. Es wurden die Derivate der Maleïn- u. Fumarsäure, sowie die Dimethyl-weins., Traubens. und Mesoweins. durch den l-Amylalkohol ($[\alpha]_D = -4,8°$) in ster übergeführt; aufser der Drehung wurde auch die Molekularrefraktion be-mt. Alle Stoffe wurden im reinen, flüssigen Zustande untersucht.

	K. Druck Millimeter	K. Temperatur. Grade	D...
Maleïnsäurediamylester	29	170	0,9[illegible]
Fumarsäurediamylester	10	165	0,9[illegible]
Chlormaleïnsäurediamylester	25	185	1,0[illegible]
Chlorfumarsäurediamylester	14	187	1,0[illegible]
Brommaleïnsäurediamylester	13	175—177	1,1[illegible]
Bromfumarsäurediamylester	15	185—187	1,1[illegible]
Citrakonsäurediamylester	25	179	0,9[illegible]
Mesakonsäurediamylester	20	183—184	0,9[illegible]
Itakonsäurediamylester	10	170—172	0,9[illegible]
Antidimethylbernsteinsäurediamylester	15	168—169	0,9[illegible]
Paradimethylbernsteinsäurediamylester	30	185	0,9[illegible]
Mesoweinsäurediamylester	17	203—204	1,0[illegible]
Traubensäurediamylester	16	201—202	1,0[illegible]

	Molekularrefraktion gefunden	Molekularrefraktion berechnet	$[\alpha]_D$ Grade	[illegible] G...
Maleïnsäurediamylester	70,29	69,89	+4,62	+[illegible]
Fumarsäurediamylester	70,89	69,89	+5,93	+[illegible]
Chlormaleïnsäurediamylester	75,26	74,83	+4,03	+[illegible]
Chlorfumarsäurediamylester	75,53	74,83	+5,78	+[illegible]
Brommaleïnsäurediamylester	81,02	77,76	+4,58	+[illegible]
Bromfumarsäurediamylester	80	77,76	+5,99	+[illegible]
Citrakonsäurediamylester	75,11	74,49	+4,14	+[illegible]
Mesakonsäurediamylester	75,52	74,49	+5,93	+[illegible]
Itakonsäurediamylester	74,92	74,49	+4,97	+[illegible]
Antidimethylbernsteinsäurediamylester	79,08	79,48	+3,42	+[illegible]
Paradimethylbernsteinsäurediamylester	79,40	79,48	+3,66	+[illegible]
Mesoweinsäurediamylester	73,54	73,32	+4,77	+[illegible]
Traubensäurediamylester	73,26	73,32	+3,37	+[illegible]

Die Molekulardrehung der ungesättigten Fumarsäurederivate ist im Mitt[illegible] 4,50° größer, als die der Maleïnsäurederivate. Dagegen ist die Drehung des Tr[illegible]säureesters, welcher fumaroide Form hat, um 4,06° kleiner, als die des mal[illegible] Mesoweinsäureesters. Bei dem beim Stehen erfolgenden Übergang des flüssigen Br[illegible]säureesters in eine feste Modifikation änderte sich das Drehungsvermögen nicht. [illegible] beobachtete Molekularrefraktion weicht namentlich in der Fumarsäurereihe [illegible]heblich von den nach der n^2-Formel berechneten Werten ab. Es darf deshalb [illegible]läufig auf die Molekularrefraktion zur Entscheidung von Konstitutions- und [illegible]figurationsfragen kein zu großes Gewicht gelegt werden. (Z. Physik. Chem. [illegible] bis 388. 7/8. Riga.) Bodl[illegible]

Heinrich Debus, *Die Genesis von Dalton's Atomtheorie.* Es läßt sich [illegible] Arbeiten von Dalton und aus seinen neuerdings aufgefundenen Notizen schl[illegible] daß Dalton zur Atomtheorie nicht durch die Kenntnis des Gesetzes der mul[illegible] Proportionen geführt worden ist, sondern daß umgekehrt die Aufnahme der [illegible] Ideen über die atomistische Konstitution der Materie dazu geführt hat, die Bezieh[illegible] zwischen den Verbindungsgewichten der Elemente aufzusuchen und das Gesetz [illegible] multiplen Proportionen zu entdecken. Der Ausgangspunkt der Arbeiten Dalt[illegible] war die Anticipation des später von Avogadro aufgestellten Gesetzes, daß [illegible] Moleküle aller Gase bei gleichem Druck u. gleicher Temperatur gleichen Raum [illegible]

nehmen (1801). Unterss. hierüber führten zur Erkenntnis der multiplen Proportionen in den Stickoxyden, darauf folgte (1805) die Aufstellung der eigentlichen Atomtheorie. Die Schwierigkeit, diese Theorie mit der ursprünglichen Hypothese von der Konstitution der Gase zu vereinigen, veranlafste Dalton, letztere wieder aufzugeben. Sie wurde 1811 von Avogadro wieder aufgenommen, und die scheinbaren Antinomien wurden durch die Annahme beseitigt, dafs die elementaren Gase zweiatomig seien. (Z. Physik. Chem. **20**. 359—76. 7/8. Cassel.) Bodländer.

Ed. Frhr. v. Stackelberg, *Über die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck.* Aus den durch van Laar (**95**. I. 254) aus der Theorie des thermodynamischen Potentials entwickelten Gleichungen berechnet der Vf. Formeln für die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck und von der Temperatur. Die für den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit von Chlorammonium, Chlorkalium, Natrium- und Kaliumnitrat berechneten Werte werden mit den der Litteratur entnommenen experimentellen Zahlen verglichen, wobei sich sehr erhebliche Abweichungen herausstellen, ohne dafs eine gewisse Parallelität zu verkennen ist. Die Ursache der Abweichungen ist in der ungenauen Kenntnis des Wertes einiger Konstanten der Gleichungen zu suchen. Der Einflufs des Druckes auf die Löslichkeit wurde experimentell bestimmt. Zur Erzeugung des Druckes diente eine Cailletet'sche Pumpe. Das Gefäfs, welches die Fl. und das feste Salz enthielt, war von W. umgeben und konnte dadurch auf konstanter Temperatur erhalten werden. Zur innigen Vermischung zwischen Krystallen und Lsg. diente ein aus Nickel angefertigter Rührer, der durch einen intermittierenden Strom in einer das Gefäfs umgebenden Drahtspule in schnelle auf- und abwärts gerichtete Bewegung versetzt wurde. Die Verss. wurden bei 18° angestellt; die Löslichkeit bei gewöhnlichem Druck wurde in demselben Apparate bestimmt. Die von 1 g der Lsg. aufgenommene Menge Salz betrug:

	Chlornatrium	Chlorammonium	Alaun
1 Atm.	0,264 g	0,272 g	0,115 g
500 „	0,270 g	0,258	
200 „			0,125 g
400 „			0,142 g

Die berechneten Werte sind erheblich gröfser als die gefundenen. Eine Abnahme der Löslichkeit beim Chlorammonium und eine Zunahme bei Kochsalz und Alaun hatten die Formeln in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung ergeben. (Z. Physik. Chem. **20**. 337—58. 7/8. St. Petersburg.) Bodländer.

St. Tolloczko, *Über Löslichkeitserniedrigung.* Wie schon in der vorläufigen Mitteilung (**95**. I. 1103) angegeben wurde, bildete der Vf. das Verf. von Nernst zur Molekulargewichtsbestimmung aus der Löslichkeitserniedrigung dahin aus, dafs die in W. unl., in Ä. l., zu untersuchende Substanz in Ä. gebracht wird, der mit W. geschüttelt wird. Es wird hierbei die Löslichkeit des Äthers in W. durch die Ggw. des gelösten Stoffes erniedrigt und die Wasserschicht verliert um den Betrag des ihr entzogenen Äthers an Volumen. Die Volumenverminderung wird in einem besonders hergerichteten Kolben mit langem, engem, kalibriertem Halse gemessen. Die Versuche bei verd. Lsgg. von Bzl., Xylol, Naphtalin, Phenanthren, Dimenthen, Diphenylamin, Menthol und Amylen ergaben nahezu die nach der Formel

$$\frac{a - a'}{a'} = \frac{n}{N}$$

berechnete Löslichkeitserniedrigung, wobei a die Löslichkeit des reinen Äthers in W. bedeutet, a' die durch Auflösung von n Molekülen des untersuchten Stoffes in N Molekülen Äther erniedrigte Löslichkeit. Aber auch bei hohen Konzentrationen ergiebt

41*

sich eine angenäherte Übereinstimmung der Resultate mit den Forderungen des Gesetzes. Da die in Ä. gelösten Stoffe ihren normalen Molekularzustand bis zu höheren Konzentrationen beibehalten, kann die Methode in weitem Gebiete Anwendung finden. Für die Ausführung der Methode im Einzelnen werden Vorschriften gegeben. (Z. Physik. Chem. **20**. 389—411. 7/8. Göttingen, Physik.-chem. Inst.) Bodländer.

St. Tolloczko, *Beitrag zur Frage der Mitwirkung der chemischen Affinität bei dem Auflösungsvorgange.* Wenn eine racemische Verb. in einem aktiven Lösungsmittel gelöst wird, so wäre es möglich, dafs die eine der beiden aktiven Komponenten mit dem Lösungsmittel ein System bildet, das andere Eigenschaften besitzt, namentlich eine andere Löslichkeit einem dritten Lösungsmittel gegenüber als die andere Komponente der racemischen Verb. Um zu prüfen, ob nachweisbare Unterschiede auftreten, wurde Traubens. in linksdrehendem Amylalkohol gelöst, und die Lsg. wurde mit W. geschüttelt. Es zeigte sich kein meſsbares Drehungsvermögen der wss. Auszüge, woraus hervorgeht, dafs die Traubens. ungespalten aus dem Amylalkohol in das W. übergeht. Ein negatives Ergebnis hatten auch Versuche, in denen die Verteilung von racemischer Mandels. zwischen wss. Lävuloselsg. und Ä. untersucht wurde. (Z. Physik. Chem. **20**. 412—16. 7/8. Göttingen. Physik.-chem. Inst.) Bodländer.

G. Bakker, *Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc.* Baynes hat bei seinen Einwänden (**95**. II. 1110) gegen des Vfs. Ausführungen (**95**. II. 749) dessen Voraussetzung übersehen. Nur wenn bei groſser Verdünnung oder sehr hoher Temperatur für jeden einheitlichen Stoff die Zustandsgleichung $p(v-b) = RT$ gilt, hat jedes der fünf Gesetze die vier übrigen zur Folge. (Z. Physik. Chem. **20**. 461—62. 7/8. Schiedam.) Bodländer.

G. Magnanini, *Über die Hypothese von der Färbung der Ionen* (vgl. **92**. I. 117 und **93**. II. 141. 315). Auch Vf. erhält jetzt wie Wagner rotgefärbte Lsgg. von Violursäure u. kann bisher die Differenz mit seinen eigenen früheren Angaben nicht erklären. — Dimethylviolursäure, im festen Zustande weifs, liefert gleichfalls gefärbte Lsgg. Im Einklang mit der geringeren Dissociation sind auch diese Lsgg. weniger gefärbt, als die der Violursäure. Ähnliche Verhältnisse bestehen für das Isonitrosodiketohydrinden. Dichlorchinondimalonsäureester ist im festen Zustande hellgelb, l. sich in kaltem W. fast nicht, wohl aber in sd. W. mit blauer Farbe. Beim Erkalten der Lsg. krystallisiert die Verb. aus, u. die Farbe verschwindet. Auch hier stimmen Dissociation und Färbung überein. Die vorstehenden Experimente sprechen für die Hypothese von der Färbung der Ionen. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 92—96. 31/7. Modena. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) Fromm.

Berthelot, *Thermische Untersuchungen über die Cyansäure.* Um die Bildungswärme dieser S. zu bestimmen, wurden 81,1 g kryst. reines Kaliumcyanat, CNKO, in W. gel., Lsg. auf 2 l verd., und je 300 ccm dieser Lsg. bei 23° mit 300 ccm HCl (HCl = 2 l), und ebenso mit 300 ccm Essigs. ($C_2H_4O_2$ = 2 l) und mit einer äquivalenten Menge Bors. (B_2O_3 = 6 l) versetzt. Es wurde besonders der erste Wärmeeffekt beobachtet. Nach einer Minute entsprach der Gleichung:

$$CNKO \text{ (gel.)} + C_2H_4O_2 \text{ (gel.)} = CNHO \text{ (gel.)} + C_2H_3KO_2 \text{ (gel.)}$$

eine Wärmeentwickelung von + 1,05 Cal. Während der folgenden Minute entwickeln sich + 0,4 Cal., in der dritten + 1,1 Cal. etc. Diese aufeinanderfolgenden Wärmeentwickelungen kommen zweifellos von anderen Rkk. her. Unter der Annahme, daſs die erste Rk. hauptsächlich dem Ersatz der Cyans. entspricht, berechnet man für die Neutralisationswärme derselben den Wert von + 12,25 Cal. — Bei dem Vers. mit HCl entstand viel schneller als bei dem Vers. mit der Essigs. eine Umwandlung, so dafs zwischen dem Ersatz der Cyans. und der darauf folgenden Zers. nicht genau

unterschieden werden konnte. Aus den erhaltenen Daten (zwischen 1 und 2 Cal.) kann man indessen für die Neutralisationswärme den Wert 11 und 12 Cal. berechnen. — Bors. wirkt nicht merklich auf Kaliumcyanat ein. Wenn man bedenkt, dafs der Gleichung:

$$B_2O_3 \text{ (gelöst)} + KOH \text{ (gelöst)}$$

in Ggw. von 300 H_2O eine Wärmeentwickelung von +11,6 Cal. entspricht, so wird man annehmen können, dafs die Neutralisationswärme der gelösten Cyans. durch gelöstes KOH obigen Wert überschreiten wird. Dieses ist mit obigen Resultaten in Übereinstimmung.

Als angenäherten Wert nimmt Vf. an:

$$CNHO \text{ (gelöst)} + KOH \text{ (gel.)} = CNKO \text{ (gel.)} + H_2O \cdots +12{,}2 \text{ Cal.}$$

Hieraus kann man für die Bildungswärme der Cyansäure folgende Werte berechnen:

$$C + N + H + O + \text{Wasser} = CNHO \text{ (gelöst)} \cdots +37{,}0 \text{ Cal.}$$
$$CNH \text{ (gelöst)} + O = CNHO \text{ (gelöst)} \cdots\cdots\cdots +61{,}4 \text{ Cal.}$$

Die Umwandlung der Cyans. in Ammoniumdicarbonat entspricht der Gleichung:

$$CNHO \text{ (gel.)} + 2H_2O = C_2O_4.H_2O.NH_3 \text{ (gel.)} \cdots +24{,}0 \text{ Cal.}$$

Dieser Wert ist der Hydratationswärme der Nitrite zu vergleichen. Aus demselben erklärt sich die Unbeständigkeit der Cyans. in Ggw. von W. — Vf. berechnet noch die Bildungswärme des Ammoniumcyanats:

$$C + N_2 + H_4 + O + \text{Wasser} = CNHO.NH_3 \text{ (gel.)} \cdots +68{,}9 \text{ Cal.}$$

Hieraus, sowie aus der bekannten Bildungswärme des Harnstoffes (gelöst): 77,2 Cal., folgt, dafs bei der Umwandlung des Ammoniumcyanats in Harnstoff (in Lsg.) eine Entwickelung von +8,3 Cal. stattfindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 337 bis 341. [10/8.*].) Hesse.

Anorganische Chemie.

Edward W. Morley, *Über die Dichten von Sauerstoff u. Wasserstoff und über das Verhältnis ihrer Atomgewichte. III. Über die volumetrische Zusammensetzung des Wassers.* (Forts. von S. 525.) Die Unterss. von Scott und von Leduc haben ergeben, dafs infolge der Abweichungen von Wasserstoff und Sauerstoff vom Boyle'schen Gesetz die bei gewöhnlichem Druck gemessenen Volume beider Gase nicht genau im Verhältnis 2:1 stehen, sondern in einem gröfseren. Der Vf. bestimmte das Verhältnis, indem er aus Natriumhydroxyd elektrolytisch Knallgas in einem gewogenen Apparat entwickelte, in welchem das Gas getrocknet wurde. Aus der Gewichtsabnahme des Apparates wurde das Gewicht des entwickelten Gases bestimmt. Die Dichte des entwickelten Gases wurde nach einer der früher beschriebenen Methoden gemessen; sie betrug 0,535 510 ± 0,000 010 im Mittel aus zehn nahe übereinstimmenden Bestimmungen, in deren jeder 22—23 g Knallgas gemessen worden waren. Das bei 0° entwickelte Gas ist aber nicht reines Knallgas, sondern enthält immer einen Überschufs von Wasserstoff. Jede Gasprobe, deren Dichte bestimmt war, wurde daher explodiert, und für den gefundenen kleinen Wasserstoffüberschufs wurde eine Korrektur angebracht. Durch diese Vorsichtsmafsregel unterscheiden sich die Verss. von denen von Leduc.

Bei der Berechnung der Zusammensetzung des Knallgases aus der Dichte wurden die Abweichungen der beiden Gase vom Boyle'schen Gesetz in Rechnung gezogen. Das Verhältnis der sich verbindenden Volume ergab sich nach Anbringung aller Korrektionen zu 2,00269.

IV. Synthese des Wassers aus gewogenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff. Es wurde eine gewogene Menge Sauerstoff mit einer in Form von Palladiumwasserstoff gewogenen Menge Wasserstoff durch Verbrennung vereinigt, das erhaltene W. wurde gewogen, der übrig bleibende Gasrest wurde gemessen und untersucht. Es wurden in jedem Versuche etwa 30 g W. gebildet. Im Mittel aus allen 12 Vers. ergab sich aus dem Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff die Zahl 15,8792 für das Atomgewicht des Sauerstoffes und aus dem Verhältnis von Wasserstoff zu W. die Zahl 15,8785. Aus den Dichten der beiden Gase und den Volumverhältnissen, in denen sie sich vereinigen, folgt der Wert 15,868. Die Zahl **15,879** ist nach allem als der zur Zeit wahrscheinlichste Wert des Atomgewichtes des Sauerstoffes anzusehen. (Smithsonian Contributions to Knowledge 1895; Z. Physik. Chem. **20**. 417 bis 455. 7/8.) Bodländer.

J. Dussy, *Über die spezifische Wärme des viskosen Schwefels.* Dieselbe ist beträchtlich gröfser als diejenige des flüssigen Schwefels. Es wurden folgende Werte bestimmt:

Temperaturen	160—201	160—232,8	160—264	201—232,8	232,8—264
Spez. Wärme (Mittel)	0,279	0,300	0,300	0,331	0,324

Die direkten Versuchsresultate waren die folgenden: Q_0^T bezeichnet die Gesamtwärme, welche von 1 g S beim Übergang von T° auf 0° ausgedrückt in kleinen Calorien verloren wird:

	T	Q_0^T	T	Q_0^T
	160°	42,34	201°	53,192
	160°	42,14	201°	53,212
	160°	22,228	201,5°	54,696
Mittel:	160°	42,236	201,25	53,7

	T	Q_0^T	T	Q_0^T
	232,4°	64,189	263,75°	74,463
	232,4°	64,440	264°	74,228
	233,1°	63,956	—	—
Mittel:	232,8°	64,195	263,87	74,345.

Nach diesen Resultaten scheint die Kurve, durch welche der Wert Q_0^T dargestellt wird, bei 230° eine Änderung zu erleiden. Vf. wird diesen Punkt noch genauer untersuchen.

Glasiger Schwefel. Wenn Schwefel auf 157—175° erhitzt worden ist, so wird er sehr schnell wieder fest u. hat dann ein charakteristisches, glasiges Aussehen. Über diese Erscheinung ist bis jetzt nicht berichtet. Ein auf 220° erhitzter S zeigt, nachdem er plötzlich in k. W. getaucht worden und sich selbst überlassen ist, nach dem Festwerden eine äufsere Schicht von weichem Schwefel, dann eine glasige Schicht und endlich eine Schicht von prismatischem Schwefel. Bei Temperaturen, welche etwas höher sind, als diejenigen, bei welchen die Umwandlung in den viskosen Zustand stattfindet, nimmt der Schwefel also einen glasartigen Zustand an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 305—8. [3/8.*].) Hesse.

Th. Schloesing fils, *Untersuchung über Stickstoff und Argon im Schlagwetter und im Gas von Rochebelle.* Die frühere Unters. (**96**. I. 976) wurde fortgesetzt und besonders der Stickstoff- u. Argongehalt der Schlagwetter berücksichtigt. Es wurde besonders versucht, festzustellen, ob der Gehalt an Argon im Schlagwetter dem der Luft analog ist. Man würde dann den Schlufs ziehen können, dafs die Luft bei der

Bildung der Steinkohlen eingeschlossen worden sei u. daſs man in den Steinkohlengasen eine Art fossiler Luft vor sich habe. Die ersten Bestimmungen, die sich auf Schlagwetter von Saint-Étienne bezogen, ergaben einen Gehalt von 1,18% Argon im Stickstoff, d. h. denselben Gehalt, welcher in der Luft gefunden worden war. Bei weiterer Unters. einer gröſseren Anzahl Proben stellte es sich aber heraus, daſs ein solcher Prozentsatz nicht immer vorhanden war, sondern, daſs der Gehalt zwischen 1 und 3% schwankte. Aber immer wurde die Ggw. von Argon festgestellt. Auch in einem anderen, vom Schlagwetter verschiedenen Gase aus den Minen von Rochebelle, welches aus 98,15% CO_2, 1,14% N + Argon und 0,73% CH_4 besteht, wurde Argon (1,87 in 100 Tln. Argon + N) aufgefunden.

Es ist möglich, daſs das Argon im Schlagwetter nur indirekt aus der Luft stammt. Das mit Luft gesättigte W. hat seine Gase an die Schlagwetter abgegeben. Es ist auch nicht unumgänglich notwendig, daſs das Argon aus der Luft stammt. Nach den Unterss. von BOUCHARD, TROOST und MOUREU findet man Argon in Mineralquellen. Argon scheint also in unterirdischen Regionen ebenso verbreitet zu sein, wie in der Luft und kann von da aus in die Schlagwetter gelangt sein. — Vf. betrachtet noch die Möglichkeit, daſs das Argon aus den Steinkohlen selbst herrühre. Kohlen von Saint-Etienne und Plat-de-Gier wurden daraufhin untersucht, aber es wurden nur so geringe Mengen Argon gefunden, daſs man nicht annehmen kann, daſs dieser noch zweifelhafte Argongehalt der Kohlen irgend einen Einfluſs auf die Zus. der Schlagwetter gehabt haben kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 233 bis 236. [27/7.*] 302—5. [3/8*.].) HESSE.

Henri Moissan, *Über einige neue Versuche zur Darstellung des Diamants.* Die beste Methode zur Darst. von Diamanten besteht darin, daſs man flüssiges Guſseisen in Kugelform bringt und einen sehr groſsen Druck auf diese Kugel ausübt. Mit kleinen Mengen Substanz wurde dieser Versuch dadurch ausgeführt, daſs man mit Kohlenstoff gesättigtes Guſseisen aus einer bestimmten Höhe in ein Bad mit Hg fallen lieſs. Zur Ausführung des Vers. wurde ein elektrischer Ofen mit einer cylindrischen Öffnung von 6 cm Durchmesser am Boden benutzt. Die Elektroden hatten einen Durchmesser von 5 cm, die des positiven Pols war hohl und enthielt einen

Fig. 58.

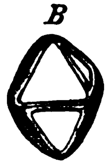


Fig. 58.

cylindrischen Kanal von 18 mm Durchmesser, in welchem ein Eisenstab bewegt werden konnte. Unterhalb des auf zwei Gestellen angebrachten Ofens befand sich ein eiserner Topf, welcher eine 10 cm hohe Quecksilberschicht u. darüber eine doppelt so groſse Schicht W. enthielt. Als mittels eines Stromes von 1000 Amp. u. 60 Volt die nötige Temperatur erreicht war, wurde der Eisenstab langsam vorwärts bewegt, das Eisen schmolz, wurde carburiert und fiel dann geschmolzen in regulären Kugeln in das W. u. das Hg, wo es schnell abgekühlt wurde. Es lieſsen sich so in wenigen Minuten mehrere Kilogramme Guſseisen granulieren. Unter den Körnern waren eine

Anzahl kugelförmig oder in Form von abgeplatteten Ellipsoïden, die sehr regelmäßig und homogen waren. (Durchmesser $^1/_2$—1 cm.) Aus diesen wurden mittels der oft angegebenen Methode kleine, durchscheinende u. schwarze Diamanten isoliert. Einige derselben (vergl. Fig. 58 *A* und *B*) zeigten eine merkwürdige Regelmäßigkeit. Vf. erwähnt insbesondere ein Oktaëder, dessen gröfster Durchmesser 0,016 mm war. Dasselbe sank in Methylenjodid unter, ritzte Rubin, zeigte den Glanz und das Aussehen des Diamanten und verbrannte vollständig zu CO_2.

Dieser Versuch wurde noch in anderer Weise dadurch ausgeführt, dafs der elektrische Ofen oberhalb eines 32 m tiefen Brunnens, in welchem sich ein Hg und W. enthaltender Eimer befand, angebracht wurde. Es wurden gröfsere Eisenkugeln gewonnen, aber die Ausbeute an Diamant war schlechter, da die Dichte des Hg nicht genügend war, und das geschmolzene Metall zersplitterte. Bei diesem Vers. wurde beobachtet, dafs eine der Kugeln beim Auffallen auf den Boden in glänzende Kügelchen unter flintenschufsartigem Knall zersprang. Diese Kugel schien mit Gasen beladen zu sein und leuchtete wie ein Meteor. Andererseits ergab sich bei diesem Vers., dafs die Temperatur der Kugeln, welche beim Austritt aus dem Ofen stark glänzten, sich schnell veränderte. — Vf. beschreibt noch einige andere Verss. Das geschmolzene Gufseisen wurde z. B. in einen ausgehöhlten Eisenblock gefüllt u. die Öffnung schnell mit einem passenden Eisencylinder verschlossen. Der Metallblock wurde durch k. W. schnell abgekühlt. Hierbei wurden sehr gute Resultate gewonnen. Neben Diamant wurde noch Graphit, D. 2,35, isoliert. Zur schnelleren Abkühlung wurde dieser Versuch noch mit einem Kupferblock wiederholt, wobei durchsichtigere Diamanten erhalten wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 206—10. [27/7*.].)

Hesse.

Organische Chemie.

Berthelot und **G. André**, *Untersuchungen über die Flüchtigkeit der Lävulinsäure.* Da der K. der Lävulinsäure bei 239° liegt, so hat dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur keine oder nur geringe Dampftension. Beim Erhitzen von gel. Lävulinsäure auf dem Wasserbade wurde ein Gewichtsverlust von nur 1% konstatiert. Unter einer evakuierten Glasglocke über Kalk verlor aber die Säure beständig an Gewicht. Nach 14 Tagen belief sich der Verlust auf 9%. Diese auffallende Erscheinung wurde eingehender verfolgt. Vier Proben wurden untersucht: je zwei Proben wurden im Vakuum und unter gewöhnlichem Druck, und von den beiden Proben je eine über H_2SO_4, eine über gebranntem Kalk aufbewahrt. Folgende Mengen wurden für je 100 Tle. nach der betr. Zeit wieder erhalten:

	Vakuum		Gewöhnlicher Druck	
	H_2SO_4	CaO	H_2SO_4	CaO
Nach 2 Tagen	98,65	99,11	99,63	99,75
Nach 27 Tagen	78,94	83,04	98,1	98,0
Nach 59 Tagen	45,05	63,79	97,4	96,8.

Die zurückbleibenden Prodd. sind krystallinisch, aber anscheinend teilweise verflüssigt. Bei der Analyse ergab sich ein Minus von 0,95—1,62% C u. ein Plus von 0,09—0,2% H. Die erhaltenen Resultate entsprechen folgenden Beziehungen:

Mit Kalk $C_5H_8O_3 + {^1/_4}H_2O$
Mit H_2SO_4 $C_5H_8O_3 + {^1/_7}H_2O$,

d. h. die Lävulinsäure hat das Bestreben, sich in zwei Teile von ungleicher Zus. zu spalten. Die flüchtigere Verb. entspricht bei Anwendung von H_2SO_4 der Formel $C_5H_8O_3 - {^1/_4}H_2O$, resp. einem Gemisch von einem Teil des bekannten Anhydrids

$C_5H_6O_2$ mit 3 Tln. der S. $C_5H_8O_3$. Dieses Gemisch würde bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig sein.

Die Zus. des Rückstandes ist ebenso bemerkenswert. Das überschüssige W. ist nicht frei vorhanden, da es sonst von der H_2SO_4 und vom CaO absorbiert würde. Man mufs annehmen, dafs es gebunden ist, u. dafs sich vielleicht eine Dioxyvaleriansäure, $C_5H_{10}O_4$, bildet. Diese S. hat als Ketons. das Bestreben, partiell dehydratisiert zu werden. Die Lävulins. wäre dann das erste Anhydrid oder Lakton dieser Dioxyvaleriansäure. Dieses Anhydrid hat seinerseits auch die Eigenschaft, ein Anhydrid, $C_5H_6O_2$, zu bilden. — Frühere Unterss. der Vff. über Humuss. haben ähnliche Resultate ergeben. Dieselben können sehr wichtig für die Erklärungen der Erscheinungen der Vegetation sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 341—43. 10/8*.].) HESSE.

Berthelot u. **G. André**, *Über die in der Kälte bei Gegenwart von Wasser entstehenden Reaktionen zwischen Phosphorsäure und Äther. Verteilungskoeffizienten.* Bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten für Phosphors. zwischen Ä. u. W. wurden Rkk. beobachtet, welche auf sekundäre Verbb. von Phosphors. und Ä. hindeuten. 40 g Phosphors. wurden in 11 Tln. W. gel., ein bestimmtes Volum, z. B. 30 ccm dieser Lsg., in einer graduierten, langen Röhre mit dem gleichen Volum Ä. geschüttelt und dann sowohl der Gehalt der äther., wie der der wss. Lsg. an Phosphors. titrimetrisch bestimmt. Dieselbe Operation wurde mehrfach wiederholt, wodurch ein zweiter, dritter etc. Verteilungskoeffizient erhalten wird. Es ergaben sich die Werte $^1/_{2700}$ u. $^1/_{2900}$, d. h. bei einer Lsg. von 0,434 g pro Kubikzentimeter giebt eine wss. Lsg. von Phosphors. nur eine sehr unbedeutende Menge Säure an Ä. ab. Umgekehrt giebt eine äther. Lsg. von Phosphors. beim Schütteln mit W. fast die Gesamtmenge der Säure ab. Ähnliche Resultate wurden bereits bei verd. HCl und H_2SO_4 beobachtet, dagegen wird aus verd. HNO_3 mittels Ä. eine beträchtlichere Menge S. ausgeschüttelt.

Ganz anders verläuft die Rk., wenn an Stelle der verd. Phosphors. reine oder konz. S. genommen wird. Schüttelt man flüssige Phosphors. mit dem gleichen Vol. Ä., so mischen die beiden Fll. sich vollständig unter lebhafter Wärmeentwicklung. Es entsteht dann eine wirkliche Verb., welche wenig beständig ist. Man kann eine beliebige Menge A. zusetzen, ohne dafs W. abgeschieden wird. Bei Zusatz von W. wird dieses anfangs gel., in einem bestimmten Augenblick wird eine geringe Ätherschicht abgeschieden, welche reich an Phosphors. ist. Bei Zusatz einer neuen Menge W. entsteht eine neue Ausscheidung einer Ätherschicht, welche beträchtlicher und weniger reich an Phosphors. ist, als die erste. Dieselbe entspricht aber doch einem beträchtlichen Verteilungskoeffizienten, etwa $^1/_{20}$ wurde bei einem Vers. gefunden. Durch einen dritten Zusatz von W. entsteht wieder eine Ätherabscheidung mit geringerem Gehalt an S. und so fort, bis man zu bestimmten Lsgg. mit normalem Verteilungskoeffizienten (s. o.) kommt. — Die so erhaltenen Fll. können nicht mit einfachen, wss. Lsgg. von Phosphorsäure verglichen werden, sie sind vielmehr komplexe Lsgg., welche gleichzeitig W., Phosphors. und eine Verb. der Phosphors. mit Ä. enthalten, welche durch den Wasserzusatz allmählich, aber fast vollständig zers. wird. Diese Verb. ist nicht von der Art der eigentlichen Äthylverbb., denn bei Zusatz von Bariumcarbonat zum Gemisch von Ä. und Phosphors. erhält man nur Spuren äthylphosphorsaures Barium. — Vorstehende Rkk. wurden nur bei der normalen Phosphors. beobachtet. Die Metaphosphors. ist vollkommen unl. in Ä. — Vff. geben noch eingehender ihre Versuchsresultate an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 344—49. [10/8.*].)
HESSE.

A. F. Holleman, *Über Oxalenmonoamidoxim und Hydroxyloxamid.* SCHIFF u. MONSACCHI haben (**96**. I. 300) das von ihnen dargestellte Hydroxyloxamid, NH_2.CO.CO.NHOH, für identisch erklärt mit dem Oxalenmonamidoxim, welchem Vf. (**94**.

II. 551) die Formel $COOH.C\!<^{NOH}_{NH_2}$ zuerteilt. Vf. stellt beide Verbb. nebeneinander dar und findet durch den Vergleich der Formen, der FF., ihres Verhaltens gegen Eisenchlorid, gegen OST'sche Lsg., besonders aber durch den Vergleich ihres Verhaltens beim Versuch der Acetylierung u. Benzoylierung, dafs die Verbb. nicht identisch sind; die Verb. von SCHIFF und MONSACCHI liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Eg. eine Acetylverb., F. 178°, die Verb. des Vfs. dagegen liefert bei dieser Behandlung CO_2 und Cyanamid. Die Verb. von SCHIFF u. MONSACCHI liefert bei der Benzoylierung nach BAUMANN-SCHOTTEN eine Benzoylverb., F. 157°, die andere Verb. nur eine sehr unbeständige Benzoylverb. — Die Formel, welche SCHIFF u. MONSACCHI ihrer Verb. erteilen, erklärt Vf. für unwahrscheinlich, denn die acylierten Derivate dieser Verb. sind so stark sauer, dafs sie bei Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriert werden können. Auch spricht die elektrische Leitfähigkeit der Acylderivate gegen die Formel von SCHIFF und MONSACCHI. Der Vf. versucht, zu erweisen, dafs auch dieser Verbindung die Formel $COOH.C\!<^{NOH}_{NH_2}$ zukommt. Hierfür spricht aufser den erwähnten Rkk., die Thatsache, dafs diese Verb. die Rk. der Amidoxime giebt und die Notwendigkeit, einen grofsen Überschufs von Hydroxylamin zur Darst. dieser Verb. aus Oxamäthan zu verwenden. Die beiden besprochenen Verbb. sollen also der gleichen Strukturformel entsprechen; da dieselben, wie aus der Molekulargewichtsbestimmung hervorgeht, nicht polymer sind, können sie nur noch stereoisomer sein. Obwohl es noch nicht gelungen ist, die Verbb. in einander überzuführen, nimmt der Vf. dennoch an, dafs Stereoisomerie vorliegt, u. zwar soll seine Verb. das *Syn-* (I.), die Verb. von SCHIFF das *Antioxalenamidoxim* (II.) darstellen.

$$\begin{array}{c} \text{I.} \\ CO_2H.C.NH_2 \\ \ddot{}\\ HO.N \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} \text{II.} \\ CO_2H.C.NH_2 \\ \ddot{}\\ N.OH \end{array}$$

Die Verb. I. zerfällt bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in CO_2 und Cyanamid:

$$\begin{array}{l} H\,\fbox{O_2C}\,.\,C\,.\,NH_2 \\ HO\,\vdots\quad .\ N \end{array} = H_2O + CO_2 + \begin{array}{c} C.NH_2 \\ \equiv \\ N \end{array},$$

die Verb. II. bei 105—110° nach den Formelbildern:

$$\begin{array}{c} H\,\fbox{O_2C}\,.C-NH_2 \\ NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H.C.NH_2 \\ NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OC.NH_2 \\ NH_2 \end{array}$$

in CO_2 und Harnstoff. Auch die Bildung von Cyanursäure, welche SCHIFF und MONSACCHI beim Erhitzen des Acetylderivates ihrer Verb. beobachtet haben, läfst sich mit der Formel II. erklären, indem angenommen wird, dafs zunächst eine Umlagerung in die stereoisomere Verb., dann eine BECKMANN'sche Umlagerung eintritt:

$$\begin{array}{c} HO_2C.C.NH_2 \\ \ddot{}\\ N.O.ac \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HO_2C.C.NH_2 \\ \ddot{}\\ ac.ON \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \fbox{$\begin{array}{c} ac \\ HO \end{array}$}\begin{array}{l} .\,O\,.\,C\,.\,NH_2 \\ .O.C.N \end{array} \end{array}$$

u. die letzte Verb. unter Abspaltung von Essigs. Cyanurs. bildet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 148—56. April. Groningen. Univ.-Lab.) FROMM.

A. P. N. Franchimont und **H. van Erp**, *Die Einwirkung der Alkalien auf neutrale aliphatische Nitramine.* Nitrohydantoin, $\begin{array}{l} CH_2.N.NO_2 \\ \cdot \qquad\ >CO \\ CO.NH \end{array}$, zers. sich mit sd.

Wasser unter Bildung von CO_2 und von Nitraminoacetamid, $NO_2.NH.CH_2.CO.NH_2$. Wird Nitrohydantoin mit kaltem Barytwasser behandelt, so tritt alsbald eine Rk. ein, bei welcher salpetrige S. aus der Nitroverb. abgespalten wird. Dieselbe Spaltung erleiden durch Barytwasser Nitromethylhydantoin, $\begin{array}{l} CH_2.N.NO_2 \\ \cdot \qquad >CO \\ CO.N.CH_3 \end{array}$, und Nitrolaktylharnstoff, $\begin{array}{l} CH_3.CH.N.NO_2, \\ \cdot \qquad >CO \\ CO.NH \end{array}$, nicht aber Nitroacetonylharnstoff, $\begin{array}{l} (CH_3)_2.C.N.NO_2 \\ \cdot \qquad >CO \\ CO.NH \end{array}$, auch nicht Äthylendinitroharnstoff und Glykoluril. Es muſs also, damit die Bildung von salpetriger S. eintritt, das Kohlenstoffatom, welches direkt an die Nitramingruppe gefesselt ist, mindestens einmal unmittelbar mit Wasserstoff und einmal mit der Carbonylgruppe verbunden sein. Die salpetrige S. verschwindet nach einiger Zeit, wenn man das Prod. der Rk. ansäuert, Nitrohydantoin bildet sich dabei aber nicht zurück. — Wenn sich die neutralen Nitramine beim Erhitzen mit Alkalien analog zersetzen, so sollte sich dabei neben der salpetrigen S. ein Imin, z. B. $H_2C:N.C_4H_9$ bilden; man findet aber ein Amin und einen Aldehyd oder die dem letzteren entsprechende Säure. Vff. wollen daher die Eigenschaften eines solchen Imins studieren. Aus n-Butylamin und Methanal entsteht ein Additionsprod., wahrscheinlich *Butylaminomethylalkohol*, $C_4H_9NH.CH_2OH$, D^{15}. 0,886, nicht destillierbar. Diese Verb. verliert durch Kontakt mit Kalihydrat und darauf folgende Dest. Wasser und bildet *Butylmethylenimin*, $C_4H_9.N:CH_2$, K_{10-11}. 146—149°, D^{15}. 0,8772. Das Imin verbindet sich in der Kälte mit konz. H_2SO_4, liefert mit Nitrosylschwefels. keine Spur eines Gases, bildet mit Sublimat einen weiſsen Nd., auch etwas Quecksilber, läſst in Silbernitratlsg. erst einen gelben Nd., dann einen Silberspiegel entstehen und wird durch Natrium in sd. A. zu Butylamin und einem sekundären Amin, wahrscheinlich Methylbutylamin, reduziert. Durch KOH wird das Imin bei 150° zerlegt in Butylamin und Aldehyd; der letztere aber weiter völlig in Ameisens. verwandelt. Demnach scheinen die Nitramine durch Alkalien zu zerfallen in salpetrige S. und Imine, letztere weiter in Amine und Aldehyde gespalten zu werden. Vff. erörtern die Möglichkeit, daſs sich bei der Einw. von Alkalien auf Nitramine neben der salpetrigen S. Dialkylhydroxylamin bilden könnte, halten diese Möglichkeit aber für wenig wahrscheinlich. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 165—73. 25/6. Leiden.) FROMM.

C. A. Lobry de Bruyn, *Das freie Hydrazin I.* (vgl. **95**. I. 829; II. 288). Freies Hydrazin kann nach zwei Methoden bereitet werden. Erstens durch Zerlegung des Chlorhydrats mittels Natriummethylat in absol. alkoh. Lsg. und zweitens durch Entwässerung des Hydrazinhydrats mit Hilfe von Bariumoxyd. Vf. zieht die letztere Arbeitsweise, bei der nur Glasgefäſse in Anwendung kommen, vor und beschreibt dieselbe ausführlich. Dieselbe besteht im wesentlichen in der Darst. reinen Hydrazinhydrats und der Dest. desselben über Bariumoxyd unter vermindertem Druck in einer Wasserstoffatmosphäre. Bei dieser Dest. muſs die Berührung der sd. Base mit Gummistopfen vermieden werden. Die Base wird in Röhrchen aufgefangen, welche erst mit Wasserstoff gefüllt und dann evakuiert werden; solche Röhrchen läſst man die Base aufsaugen und schm. sie dann zu. Das *freie Hydrazin* zeigt F. 1,4°, wird leicht überschmolzen, zeigt in einer Atmosphäre von Wasserstoff K_{71}. 56°, $K_{761,5}$. 113,5°, K_{1490}. 134,6°, D^{15}_{15}. 1,014; die Refraktionsindizes der freien Base entsprechen nach Bestimmungen von EYKMANN und BRÜHL der Erwartung. Das freie Hydrazin löst sich in allen Verhältnissen in Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol und ist wl. bis fast unl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. 100 Tle. Hydrazin l. bei 12,5—13°.

12,2 Teile NaCl	26,6 Teile $NaNO_3$
8,15 „ KCl	21,7 „ KNO_3

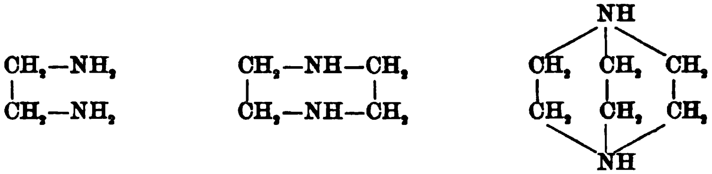
56,4 Teile KCr
135,7 „ KJ

81,1 Teile $Ba(NO_3)_2$

Hydrazin scheint sich mit NaCl zu verbinden, entwickelt aus Salmiak in der Wärme NH_3, in der Kälte bleibt diese Entw. stehen, so daſs ein Gleichgewichtszustand einzutreten scheint; auch mit Bleinitrat entsteht unter Erwärmung eine Verb. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 174—79.) Fromm.

C. A. Lobry de Bruyn, *Einwirkung der Alkyljodide auf Hydroxylamin (Berichtigung).* Durch Einw. von Jodmethyl auf Hydroxylamin entsteht, wie Dunstan dargethan hat (vergl. **96**. I. 1221), das Trimethylderivat des Hydroxylamins neben dessen Jodhydraten. Vf. erklärt seine früheren Angaben (vgl. **94**. II. 29) über diese Rk. nach neuen Analysen für irrig. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 185—86.) Fromm.

Ch. Gassmann, *Schnelle Bestimmung der Komponenten eines Gemisches von primären, sekundären und tertiären Aminen mit demselben aliphatischen Radikal.* Das vom Vf. angewandte Verfahren, welches speziell für die Bestimmung der drei Äthylendiamine:



studiert worden ist, besteht darin, daſs eine gewogene Menge des wasserfreien, getrockneten und nochmals destillierten Gemenges in 1 l W. gel. und ein bestimmter Teil der Lsg. unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit normaler HCl titriert wird. Dann wird eine neue Menge von demselben Volum wie vorher mit $1^1/_2$ Tln. normaler HCl, 2 Vol. A. und mit kleinen, neutralen Eisstücken versetzt und vorsichtig mit einer normalen Natriumnitritlsg. titriert. Der Verlauf der Rk. wird durch Versuche mit Jodstärke verfolgt. Wenn nun m_x das Molekulargewicht des Monoäthylendiamins, m_y das des Diäthylendiamins und m_z dasjenige des Triäthylentriamins ist, wenn a das Gewicht des Gemenges in Grammen, b die Anzahl Kubikzentimeter der normalen HCl und c die Anzahl Kubikzentimeter Natriumnitritlsg. bezogen auf a bedeutet, so bestehen folgende Beziehungen:

$$x + y + z = a.$$

$$1.\quad x = \frac{[(m_y - m_z)c + b.m_z - 2000\,a]m_x}{2000\,(m_y - m_x)}\ \text{g.}$$

$$2.\quad y = \frac{[2000\,a - b m_z + c\,(m_z - m_x)]m_y}{2000\,(m_y - m_x)}\ \text{g.}$$

$$3.\quad z = \frac{(b - c).m_z}{2000}\ \text{g.}$$

Auf die Ableitung dieser Gleichungen, welche im Original angegeben ist, sei verwiesen.

Für die Äthylendiamine werden dann folgende Werte erhalten:

$$m_x = 59{,}56 \qquad m_y = 85{,}90 \qquad m_z = 111{,}84.$$

1. $x = 0{,}127\,06\,b - (2{,}272\,16\,a + 0{,}029\,47\,c)$.
2. $y = 3{,}3114\,a - 0{,}181\,7\,b + 0{,}0859\,c$.
3. $z = 0{,}055\,92\,(b - c)$.

Die mit den Äthylendiaminen erhaltenen Resultate sind bis auf $^1/_2$—$^1/_3$% genau. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 313—15. [3/8.*].) HESSE.

N. Tarugi, *Über die Darstellung des Ferricyanammoniums.* Die bisher bekannten Methoden zur Darst. dieses Prod. liefern nach Vf. schlechte Ausbeuten und unreine Prodd. Vf. stellt das Ferricyanammonium durch doppelte Umsetzung äquimolekularer Mengen von Ferricyansilber und Salmiak und darauf folgende Filtration dar. Das Ferricyanammonium stellt kleine, grüne Krystalle dar, welche sich an der Luft leicht verändern, deren Lsgg. aber haltbar sind. Die gegenteiligen Behauptungen von BETTE versucht Vf. dadurch zu erklären, daſs er die von BETTE analysierten Verbb. für nicht absolut rein betrachtet. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 25—28. 31/7. [23/3.] Pisa. Inst. f. pharm. Chem.) FROMM.

A. F. Holleman, *Notizen über die Fulminate.* 1 l W. l. bei 12° 0,693—0,71 g und bei 49° 1,7835—1,7381 g an Quecksilberfulminat, bei 13° 0,075 u. bei 30° 0,18 g an Silberfulminat. — Wird eine Lsg. von Natriumfulminat in einer Silberschale im Exsikkator eingedunstet, so erhält man Krystalle des Doppelsalzes KCNO.AgCNO. Demnach löst Natriumfulminat Silber auf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 159—60. Juni. Groningen. Univ.-Lab.) FROMM.

Louis Henry, *Über neue Trimethylenverbindungen.* 1. *Trimethylenchlorojodid*, $ClCH_2.CH_2.CH_2.J$, entsteht bei Einw. von Trimethylenchlorobromid auf NaJ in methylalkoh. Lsg., farblose Fl., D^{20}. 1,904, F. —69,5°, DD. 6,98 (ber. 7,06), K. 170 bis 172°, stechender Geruch, bräunt sich am Licht. Entsprechend der früher festgestellten Regel ist der K. dieser gemischten Verb. das Mittel der KK. der entsprechenden einfachen Verbb.:

	K.	Mittel
$C_3H_6Cl_2$	120°	172°.
$C_3H_6J_2$	224°	

2. *Trimethylennitrochlorid*, $ClCH_2.CH_2.CH_2(NO_2)$, bildet sich bei der Einw. des Chlorojodids auf Silbernitrit, farblose, bewegliche, schwach ätherisch riechende Fl., D^{20}. 1,267, K_{40}. 115—116°, K. 197° (geringe Zers.), DD. 4,13 (berechn. 4,26), wird in einem Gemisch von fester CO_2 und Ä. nicht fest. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 311—13. [3/8.*].) HESSE.

Eyvind Boedtker, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf thiophenhaltiges Benzol.* Bei der Anwendung von Bzl. zu einer FRIEDEL-CRAFFT'schen Rk. beobachtete Vf. die Entwicklung von H_2S, welches von der Einw. von $AlCl_3$ auf Thiophen herrührt. Man kann daher durch Erhitzen des Benzols mit $AlCl_3$ das Thiophen teilweise wenigstens entfernen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 310 bis 311. [3/8.*].) HESSE.

A. F. Holleman, *Über die Darstellung des Phenylacetylens.* Statt, wie früher Phenylpropiolsäure mit Phenol zu erhitzen, erhitzt Vf. nunmehr mit Anilin (3,5 g der S. u. 15 ccm Anilin) und erhält so eine regelmäſsige Entw. von CO_2 u. eine nahezu theoretische Ausbeute an Phenylacetylen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **15**. 157—58. Mai. Groningen. Univ.-Lab.) FROMM.

I. Boëseken, *Mitteilung über die Kondensationsmethode von Claisen.* Nach CLAISEN verläuft die Kondensation mit Hilfe von Natriumäthylat nach dem Schema:

Primäres Additionsprodukt.

Vf. versucht, ähnliche Kondensationen zwischen substituierten Essigestern, $R.CH_2.CO_2C_2H_5$, $R_2CH.CO_2C_2H_5$ und $R_3C.CO_2C_2H_5$, einerseits und Essigester andererseits herbeizuführen, findet aber, dafs diese Kondensationen bei Verwendung von Methyl-, Phenyl, Dimethyl- und Trimethylessigestern entweder gar nicht eintreten oder doch nur in sehr geringem Verhältnis. Der Grund dieses Versagens der Rk. kann in stereometrischen Verhältnissen gesucht werden. — Bei Verwendung von Phenylessigester wurden wenige Tropfen eines Öles, K_{25}. 160°, erhalten, wohl *Phenylacetessigsäureäthylester*. Bei Verwendung von Propionsäureester entsteht ein Öl, K. 192°, welches aus einem Gemenge von *Propionylessigester* und *Methylacetessigester* zu bestehen scheint. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 161—64. April. Groningen. Univ.-Lab.)

Fromm.

L. Pesci, *Merkuriobenzylammoniumhydrat und -Salze.* Vom Benzylamin leiten sich Verbb. ab, die den Rest $[HN(Hg)CH_2C_6H_5]$ enthalten. Diesen Rest nennt Vf. Merkuriobenzylammonium. Die Salze dieser Reihe verbinden sich leicht mit den entsprechenden Benzylaminsalzen und sind aus diesen Verbb. meist nur schwer abzuscheiden. Während bei den Anilinen das Quecksilber zum Teil in den aromatischen Kern tritt, ist dies bei dem Benzylamin nicht der Fall, dementsprechend verlieren die Merkuriobenzylammoniumverbb. all ihr Quecksilber durch Bariumsulfhydrat, Natriumhyposulfit, Jodkalium, während die Derivate des Anilins nur das ammoniakalisch gebundene Hg, nicht aber das am aromatischen Kerne gebundene verlieren. Die Merkuriobenzylammoniumsalze werden durch Jodkalium, Natriumhyposulfit u. Bromammonium derart zerlegt, dafs die Quecksilberverbb. HgJ_2, S_2HgO_3, $HgBr_2$, die entsprechenden Alkalisalze oder freies Alkali und Benzylamin u. dessen Salze entstehen. — *Merkuriobenzylammoniumhydrat*, $C_6H_5CH_2NHgH.OH$, wurde nur in wss. Lsg. erhalten durch Einw. von Ätzbaryt auf das Sulfat. Die Lsg. riecht nach Benzylamin, zeigt kaustische Rk., absorbiert CO_2 an der Luft unter Bildung eines weifsen, amorphen Carbonats. Das Hydrat ist eine sehr starke Base, deren Lsg. aber stets Benzylamin und Quecksilberoxyd enthält. Durch Einw. von Benzylamin auf Sublimatlsgg. entstehen je nach den Bedingungen verschiedene Prodd. Wird in k. wss. Lsg. gearbeitet, so erhält man das Prod. $6C_6H_5CH_2NHgH.Cl.C_6H_5CH_2NH_2HCl$, welches beim Waschen mit W. fortwährend kleine Mengen von Benzylaminchlorhydrat verliert; wird in alkohol. Lsg. gearbeitet, so entsteht die Verb. $3C_6H_5CH_2NHgH.Cl.C_6H_5CH_2NH_2$. Wird endlich in sd. wss. Lsg. gefällt, so entsteht die krystallisierende Verb. $C_6H_5CH_2NHgH.Cl.C_6H_5CH_2NH_2.HCl.HgCl_2$. Das *Merkuriobenzylammoniumchlorür*, $C_6H_5CH_2NHgH.Cl$, wird als weifses, unl., leichtes, amorphes Pulver erhalten, wenn die erstgenannte Doppelverb. mit 0,25%iger KOH behandelt wird. — Dargestellt und analysiert werden im Folgenden noch das Sulfat u. dessen Doppelsalz, das Nitrat und dessen Doppelverb., und endlich die Doppelverb. der Acetate des Merkuriobenzylammoniums und des Benzylamins. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 54—75. 31/7. 23/3. Parma. Pharm.-chem. Univ.-Inst.)

Fromm.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Alex. Hébert, *Über die Zusammensetzung von einigen ölhaltigen Samen (II.)* (vgl. **95**. I. 655. 963). Die ersten zwei Samenarten stammen aus dem französischen Kongo, die dritte aus San Salvador. — 1. *I'Sano* oder *Ungueko*. Aus diesem Samen wurde die *Isansäure* (vgl. S. 470) dargestellt. Vf. teilt die von ihm ermittelte Zus. des Kernes (63%) und der Schalen (37%) mit. Aus den Kernen wurde durch Behandlung mit Bzn. ein rötliches Fett, D^{22}. 0,973, swl. in 90%ig. A. gewonnen, welches mit HNO_3 und Hg eine rötliche, harzige M., mit KOH (D. 1,34) eine gelbbraune Färbung, mit H_2SO_4 eine schwarze Färbung unter Verkohlung lieferte. — 2. *Mohambi*.

Dieser Samen ist dem vorstehenden ähnlich. Mit Bzn. wurde ein bei —15° flüssiges, gelbgefärbtes Fett, D^{23}. 0,915, isoliert, aus welchem beim Verseifen 90% braun gefärbte Fettsäuren erhalten wurden. Die Pb-Salze derselben sind vollkommen l. in Ä., die regenerierten SS. scheiden eine neue, anscheinend der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ angehörende S., F. 34—35°, l. in Alkali, A. u. Ä., aus. In den abgesaugten flüssigen SS. ist Oleïns. enthalten. — 3. *Aceituno.* Dieser Samen stammt von einer Pflanze aus der Umgegend von Gatira her, welcher zur Gruppe der Simarubeen (Rutaceen) gehört. Mit Bzn. wurde ein festes, gelbes Fett, F. 30°, gewonnen, welches beim Verseifen mehr als 90% Fettsäuren, F. 48—49°, gab. Dieses Gemisch bestand aus ca. 50% gesättigten Fetts., F. 54—55°, welche durch fraktioniertes Fällen in drei Teile von den FF. 58—59°, 44° und 38° zerlegt wurden, und aus 50% flüssigen, ungesättigten SS., aus denen sich nach einiger Zeit eine feste Verb., F. 44—45°, wahrscheinlich eine kleine Menge der gesättigten SS., ausschied. Die beiden Gruppen der SS. wurden durch Überführung in die Pb-Salze und Extraktion mit Ä. getrennt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15.** 935—41. 5/8. Paris. Medizin. Fakultät.) Hesse.

E. Fleurent, *Über die unmittelbaren Bestandteile des Getreideklebers.* Vf. hat früher festgestellt, dafs das Glutencaseïn und das Glutenfibrin die wichtigsten Bestandteile des Klebers sind, und dafs sich diese Prodd. wesentlich dadurch unterscheiden, dafs das Glutencaseïn ein schwach gelbliches Pulver ist, das auch nach langer Berührung mit W. pulverig bleibt, während das Glutenfibrin wesentlich gelber gefärbt ist und aufserordentlich leicht zu einem dicken Kleister zusammenbackt. Vf. hat deshalb geschlossen, dafs der Kleber seine klebende Eigenschaft dem Glutenfibrin und seine Festigkeit dem Glutencaseïn verdankt. Zur Unters. des Klebers verschiedener Getreidearten wurde das frühere Verf. folgendermafsen modifiziert: Der in erbsengrofse Stücke zerkleinerte Kleber wird mit 0,3%ig. Lsg. von Ätzkali (1 l auf 200 g feuchten Klebers) unter Zusatz von Glasperlen anhaltend durchknetet. Darauf wird A. hinzugefügt, so dafs die Mischung 70% A. enthält. Nach mehreren Stunden wird die Mischung mit verd. Schwefelsäure genau neutralisiert, wodurch das Glutencaseïn (Glutenin) ausfällt. Es wird abfiltriert, mit 70%ig. A. gewaschen, in 70%ig. 0,3% Ätzkali enthaltendem A. gelöst, und aus dieser Lsg. durch Übersättigen mit Kohlens. gefällt. Aus dem resultierenden alkoh. Filtrate wird durch verd. Schwefelsäure eine dem Konglutin aus Lupinen ähnliche und mit diesem für identisch angesprochene Substanz gefällt. Die Menge derselben beträgt 2—8% des Klebers. Das alkoh. Filtrat von der ersten Glutencaseïnfällung wird bei niederer Temperatur vom A. befreit; durch verd. Schwefelsäure wird das Glutenfibrin gefällt. Es wird so in 100 g Kleber gefunden: Glutencaseïn 18—35 g, Glutenfibrin 60—80 g.

In verschiedenen Mehlsorten wurde der Gehalt an Kleber und der Gehalt des Klebers an Glutenfibrin bestimmt und gefunden:

	Kleber in 100 g Mehl	Glutenfibrin in 100 g Kleber
Roggen	8,26	8,17
Mais	10,63	47,50
Reis	7,86	14,31
Gerste	13,82	15,60
Buchweizen	7,26	13,08

(C. r. d. l'Acad. des sciences **133.** 327—30. [5/8.*].) Siegfried.

E. Kromer, *Über die Bestandteile der Samen von Pharbitis Nil L.* Die verschiedenen Bestandteile der Droge (**96.** I. 1202) sind eingehend untersucht worden. 1. *Fettes Öl,* gelb, geschmack- u. geruchlos (Ausbeute 13,5%), besteht hauptsächlich

aus den Glyceriden der Öls. neben wenig Glyceriden der Essigs., Palmitins., Stearins. vom F. 54° und Spuren von Lecithin. HÜBL'sche Jodzahl 95. — 2. *säure*, $C_{17}H_{22}O_{10}$, und ein *Kohlehydrat*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, scheiden sich bei Konzentr der alkoh. Auszüge der entfetteten Samen in hellgelben Massen aus; Trennung Fällung der Gerbs. mit Bleiacetat (gelbe Verb. mit 2 Atomen Pb). Das Kohleh gehört zu den Saccharosen, $[\alpha]_D = +109{,}53°$, u. wird vom Vf. *Pharbitose* genannt. 3. *Harzglykosid*, isomer mit dem Convolvulin (vgl. **96**. I. 1202). (Arch. der Ph **234**. 459—80. 3/8. [25/6.] Dorpat. Univ.-Inst.) v. Som

Otto Mittelstaedt, *Über die Funktion des Kalis bei dem Assimilations im Pflanzenorganismus.* Vf. spricht sich für die Richtigkeit der v. BAYER's Hypothese aus, nach welcher das erste Assimilationsprod. der Kohlens. der F aldehyd ist. Derselbe ist vermöge seiner Aldehydnatur aufserordentlich be Polymerisationsprodd. zu bilden, welche in Form von Zuckerarten auftreten, die dann das Material zur Bildung höher konstituierter Kohlehydrate, nämlich von De und Stärke liefern. Eine Bestätigung der BAYER'schen Hypothese erblickt Vf. in von NOBBE bereits 1870 auf Grund seiner Unterss. festgestellten Thatsache, daß Pflanze bei Zufuhr aller sonst nötigen Nahrungsstoffe, aber unter Vorenthaltung Kali, nicht im stande ist, Stärke zu bilden. Die Anwesenheit des Kalis ist also fundamentaler Bedeutung für den Assimilationsprozeſs. Bekanntlich erfolgt die densation des Formaldehyds zu Glucose auſserordentlich leicht bei Ggw. st Basen. Es wäre also dem Kali die Funktion eines Kraftüberträgers zuzuschr dem die Kondensation des Formaldehyds zu Zucker u. Stärke obliegt. (N. Z. Zucker-Ind. **37**. 93—94. 17/8. Amsterdam.) HAEFC

C. Eykman, *Über den Gaswechsel der Tropenbewohner, speziell mit bezug die Frage von der chemischen Wärmeregulierung.* Aus Stoffwechselversuchen, Vf. früher (**93**. II. 659) bei in den Tropen lebenden Personen ausgeführt hat, hervor, daſs das Nahrungsbedürfnis derselben das gleiche wie das von Personen selben Gewichtes und der gleichen Arbeitskategorie in Europa ist, so daſs eine latorische Herabsetzung der Wärmebildung bei dem leichtere Arbeit leistenden päischen Tropenbewohner nicht anzunehmen ist. Da jedoch die bei den Stoffw verss. erhaltenen Werte nur annähernde sind, sollte die Frage nochmals durch Un des respiratorischen Gaswechsels geprüft werden. Es wurde der ZUNTZ-GEPPERT App. mit kleinen Modifikationen benutzt. Die an einer gröſseren Anzahl von sonen angestellten Verss. ergaben eine genaue Übereinstimmung zwischen dem stoffverbrauch in Europa und in Indien, so daſs auch aus ihnen hervorgeht, daß den menschlichen Tropenbewohnern keine einigermaſsen in Betracht kom chemische Wärmeregulation stattfindet. (PFLÜGER's Arch. **64**. 57—78. 8/7. Batav SIEGFRIED.

M. A. Chauveau, *Über die angebliche Vergeudung von Energie bei der Leis von Muskelarbeit nach den Thatsachen, welche eine Unterscheidung zwischen der Hebung von Lasten und der zu deren Stütze während des Hebens verwendeten Ener erheischen. Erweiterung der Anwendung des Gesetzes des Energieäquivalents in Biologie.* Gegenüber den abweichenden Ansichten anderer Autoren macht Vf. Hinweis auf seine früheren Publikationen geltend, daſs der Muskel während Hebens von Lasten auch Energie zur Stütze derselben verbrauche, und daſs d Energie, deren Verbrauch mit der Verkürzung des Muskels wachse, nicht verg sondern ebenso nutzbar gemacht werde, wie die zur Hebung der Last verwend Daher sei der Verbrauch von Energie äquivalent der geleisteten Arbeit. — Diej Energie, welche zur Überwindung des inneren Widerstandes, den der belastete M seiner Deformation entgegensetzt, verwendet wird, dient zur Erzeugung von Sp

kraft, welche um so gröſser ist, je mehr der Muskel verkürzt u. verdickt ist. Diese Spannkraft kann, wie Vf. gezeigt hat, in lebendige Kraft übergehen, wenn der kontrahierte Muskel durch eine Überlastung ausgedehnt wird, u. zwar ist diese lebendige Kraft äquivalent jener Spannkraft. Auch hier also ist das Gesetz des Energieäquivalentes bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 283—89. [3/8.*].) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

G. Kaſsner, *Über die alkoholische Gärung der Wachholderbeeren.* Durch bloſses Stehenlassen zerstampfter und mit W. vermischter Wachholderbeeren bei 15—20° kann man in den ersten drei Tagen keinen durch freiwillige Gärung entstandenen A. nachweisen, wohl aber nach sechs Tagen in geringer Menge. Der gärungsfähige Zucker der Beeren beträgt ca. 20°/₀. Wahrscheinlich wirkt das in den Beeren vorhandene äth. Öl u. Harz antiseptisch u. gärungshemmend. (Apoth.-Ztg. **11**. 584. 5/8.) v. SODEN.

H. Will, *Die Methoden, welche bei der Reinzüchtung von Hefe und ähnlichen Organismen durch Einzelkultur auf festen Nährböden zur Feststellung der Lage der ausgewählten Zellen in Anwendung kommen.* Vf. giebt eine kritische Zusammenfassung aller bisher zur Verwendung gekommener Verff. gedachter Art. Zum Schluſs beschreibt Verfasser eine von ihm erprobte Methode zum Absuchen der Kulturen und zur Feststellung der Lage der isolierten Zellen. Man teilt ein Blatt Papier genau in der Weise, wie das Deckglas, in Quadrate ein u. numeriert die obere und linke Reihe derselben wie dort. Dieses Blatt legt man neben dem Mikroskop so auf, daſs analog dem mikr. Bilde der obere numerierte Rand nach unten und der linke nach rechts zu liegen kommt. Zum Absuchen kann das System ZEISS Obj. D. Ok. 1 (175/1) oder ein dem entsprechendes anderes verwendet werden, so z. B. ZEISS Obj. D. Ok. 2 (235/1). Das Absuchen der Kulturen beginnt man gewöhnlich in der Reihe der niedrigsten Nummer des oberen Randes, indem man sich zunächst makroskop. unterrichtet, welches der Quadrate in dieser Reihe vollständig von Nährgelatine bedeckt ist. Dann sucht man die entsprechende Zahl am oberen Rande des Deckglases (Abscissenzahl) unter dem Mikroskop auf. Ist diese am oberen Rande des Deckglases sicher bestimmt, so sucht man durch Verschieben der feuchten Kammer das erste von der Gelatine völlig bedeckte Quadrat dieser Reihe auf, wobei man die Anzahl der das Gesichtsfeld passierenden Quadrate genau feststellt (Ordinatenreihe). Durch beide Zahlen ist das Deckglasquadrat genau gekennzeichnet; man trägt dieselben nunmehr in einer bestimmten Reihenfolge in eine Tabelle ein. Das Absuchen des durch beide Zahlen festgelegten Deckglasquadrates erfolgt dann in der Weise, daſs man zwei der feinen, rechtwinklig sich schneidenden Linien der Okulartheilung möglichst genau an die in gröberen Linien markierten Seiten des Deckglasquadrates bei den Schnittpunkten in den Ecken anlegt. Die Okularteilung wird zuerst auf die rechte oder linke untere Ecke (im Gesichtsfelde) eingestellt. Die betr. Ecke wird so weit nach rechts oder links, bezw. nach oben oder unten geschoben, daſs ein möglichst groſses Stück der Fläche des Deckglasquadrates zu übersehen ist und von der Okularteilung bedeckt wird. Sodann senkt man den Tubus mittels Mikrometerschraube bis auf die Gelatineschicht und sucht selbe in verschiedener Höhe nach Zellen ab. Vf. erläutert dieses Verf. durch Anführung eines Beispieles.

Um eine gefundene Zelle zur Zucht verwenden zu können, muſs dieselbe gut isoliert sein, worunter solche Zellen zu verstehen sind, bei denen in einem Umkreise, dessen Radius der Länge von wenigstens 8 Quadraten entspricht, keine andere Zelle sich befindet. Das Absuchen der ganzen Fläche des Deckglasquadrates geschieht durch Verschieben des beweglichen Objekttisches zunächst nach rechts oder links,

je nachdem die erste Einstellung der Okularteilung gemacht wurde, um ein quoten Teil, welcher einer bestimmten Anzahl von Teilstrichen entspricht, so d Entfernungen, ausgedrückt in der Anzahl der kleinen Quadrate, immer genau b ist. Später erfolgt dann in gleich systematischer Weise eine Verschiebung der in der zur ersten senkrechten Richtung. Die Absuchung der Ecken geschieht falls in systematischer Reihenfolge. Die äufserliche Markierung der Koloni bis zur Abimpfung bei Befolgung obiger Vorschriften nicht erforderlich. Beim impfen wird das Deckglas mit der Gelatineschicht nach oben auf den Ring der fe Kammer gelegt und nach dem Anstechen der Kolonie mit dem Platindraht wieder in seine ursprüngliche Lage gebracht, um das Austrocknen zu verzögern. Vorteil wird die feuchte Kammer, wie überhaupt beim Abimpfen, auf eine gefärbte Glasplatte gebracht. Vf. verwendet zum Abimpfen ca. 1 cm lange Stü sehr feinen Platindrahtes, welche mit ausgeglühter Pincette gefafst u. in die P kölbchen mit Würze fallen gelassen werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasit [Abtlg. II.] 483—97. München.) PROSKAU

F. und L. Sestini, *Ammoniakalische Gärung der Harnsäure.* Eine Prio reklamation gegenüber der Arbeit von E. GÉRARD (vgl. **96**. I. 1272), welche die folgende Arbeit E. GÉRARD's erledigt sein dürfte. (Gaz. chim ital. **26**. II. Fr

E. Gérard, *Gärung der Harnsäure durch Mikroorganismen.* Die am S der ersten Arbeit (**96**. I. 1272) geäufserte Vermutung, dafs die Bildung von A niumcarbonat bei der Gärung der Harns. das Resultat einer sekundären Rk. durch neue Verss. bestätigt worden. Durch Einsäen in Peptonbouillon ge zwar noch nicht, reine Kulturen von den Bakterien zu erhalten, welche auf die säure einwirken, es wurde aber die Abscheidung derjenigen Mikroorganismen welche den Harnstoff in Ammoniumcarbonat umwandelten. Es gelang so, die zur Gärung zu bringen und dadurch Harnstoff, ohne eine Spur von Ammo carbonat zu gewinnen. — Vf. bespricht noch die Arbeit von F. u. H. SESTINI (welche bei der Gärung der Harns. nur Ammoniumcarbonat erhielten. Die Ve des Vfs. haben aber dargethan, dafs der Harnstoff das Gärungsprod. der Har ist, und dafs der Harnstoff bei Ggw. einer besonderen Mikrobe sich in Ammo carbonat umwandelt. Die Zers. der Harns. ist nach Meinung des Vfs. eine H tation, welche durch die Gleichung:

$$C_5H_4N_4O_3 + 4H_2O = 2(CON_2H_4) + C_3H_4O_5$$

ausgedrückt werden kann. MAGNIER DE LA SOURCE hat gezeigt, dafs bei dem Kochen von Harns. mit W. Dialursäure entsteht, welche sich leicht zu stoff und Tartronsäure hydratisieren kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 123. bis 187. [20/7.*].) Hes

Bonhoff, *Untersuchungen über Vibrionen und Spirillen.* Vf. beschreibt morphologischen u. biologischen Eigenschaften von Vibrio Rugula, Spirillum Spirillum Undula u. aus Cholera nostras-Stühlen gezüchteten Spirillen. Den V Rugula hat Vf. aus Weichselwasser gezüchtet. Die Frage, ob dieser Vibrio G bildet, ist unentschieden geblieben. Hervorzuheben ist, dafs derselbe in Pept kein Indol bildet. Letzteres findet sich aber in den Peptonlsgg., welche dem S tenne als Nährfl. gedient hatten. Aus Cholera nostras-Stühlen gelang es eben Spirillen verschiedener Form und Länge zu züchten. Eine Art derselben, di „peitschenförmige Spirillen" nennt, welche aber von ihm nur als ein besonderer E wickelungszustand eines anderen in solchen Faeces vorkommenden Spirillum ang wird, besitzt eine sehr lebhafte Eigenbewegung, die durch Geifseln hervorgeb

wird. Im gefärbten Präparat zeigen junge Kulturen immer neben deutlichen Komma- und S-Formen recht zahlreiche Stäbchen verschiedenster Gröfse. Das Wachstum in unseren Nährböden ist ganz charakteristisch. Die Kolonien auf der Gelatine unterscheiden sich nur durch gröfsere Zartheit von denen des Bakt. coli und in nichts von Typhusbacillenkolonien. Die Agarkolonien wachsen anders als die entsprechenden Bakter. coli-Kolonien. Milch ist für sie ein guter Nährboden, wird aber nicht verändert; auf zuckerhaltigen Nährfl. gedeihen sie gut, ohne Gasbildung zu verursachen. Peptonwasserkulturen geben immer schon nach 20 Stdn. die Nitrosoindolrk. Die Spirillen sind für Tiere pathogen. Werden Choleravibrionen, die jede Pathogenität für Meerschweinchen verloren haben, auf einer drei Tage alten, keimfrei gemachten Bouillonkultur dieser Spezies gezüchtet, so erlangen sie für diese Tiere eine ziemlich bedeutende Virulenz. Das Gift, welches die neue Art in Bouillon bildet, ist nicht im Stande, einen merklichen Einflufs auf Meerschweinchen auszuüben. (Arch. Hyg. **26**. 162—202. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

J. Wittlin, *Über die angebliche Umänderung von Thyrothrix tennis (Duclaux) in ein Milchsäurebakterium.* Von WINKLER sind Verss. veröffentlicht unter dem Titel: „Zur Charakterisierung der DUCLAUX'schen Tyrothrixarten, sowie über die Variabilität derselben und den Zusammenhang der peptonisierenden und Milchsäurebakterien", denen zufolge u. a. die peptonisierenden Milchbakterien sich in Milchsäurebakterien umwandeln sollten. Nachprüfungen, die Vf. mit einer Kultur Tyrothrix tennis anstellte, liefsen diese Umwandlung nicht erkennen. Es bleibt nur übrig, die WINKLER'schen Befunde in einer Verunreinigung der Ausgangskulturen zu suchen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abteilung II.] 475—77. Molkerei-Schule Rütti.) PROSKAUER.

W. Lembke, *Beitrag zur Bakterienflora des Darmes.* Vf. hat Unterss. über den Einflufs, den die verschiedene Nahrung auf die Darmflora ausübt, angestellt. In Betracht gezogen wurde (bei Hunden) gemischte Kost, Brot-, Fleisch- u. Fettkost. Aus den gesamten 81 untersuchten Fäces wurden 33 verschiedene Arten von Bakterien isoliert, welche der Vf. einzeln genau beschreibt. Es befanden sich Stäbchen, Kokken, Hefen und Schimmelpilze (Cladothrix odorifera [RULLMANN]) darunter. Wechsel in der Ernährung brachte einen Wechsel der Darmflora hervor. (Arch. Hyg. **26**. 293 bis 327. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Hugo Ehrenfest, *Studien über die „Bakterium coli"-ähnlichen Mikroorganismen normaler menschlicher Fäces.* Vf. hat aus normalen menschlichen Fäces 10 Stämme von Bakterium coli-ähnlichen Mikroorganismen isoliert, die in bezug auf ihre Form und ihre biologischen Eigenschaften so wesentliche Differenzen aufweisen, dafs sie als Artdifferenzen, resp. Merkmale differenter Arten aufgefafst werden müssen. In diesem Sinne umfassen seine 10 Kulturstämme 6 Arten verschiedener Bakterien. Die mit A. bezeichnete Art ist ein Kurzstäbchen, welches auf Gelatine oberflächlich in Form sukkulenter Häutchen wächst, auf Kartoffeln einen erbsenpuréeartigen Belag erzeugt, Bouillon gleichmäfsig trübt, Trauben- und Milchzucker unter Gasbildung vergärt, Milch zur Gerinnung bringt und in zuckerfreier Bouillon Indol bildet. — Kurzstäbchen B unterscheidet sich von A durch die Fähigkeit der Eigenbewegung und dadurch, dafs es kein Indol bildet. — C und D sind zwei Kokkenarten, die auf Gelatine beide häutchenförmig wachsen, in allen anderen Eigenschaften aber von einander different sind. — J ist wie A ein unbewegliches Kurzstäbchen, dem es auch sonst ähnelt. Es vergärt, im Gegensatz zu A, Traubenzucker schlecht, bildet dabei nur wenig Gas und ist dem Milchzucker gegenüber ganz reaktionslos, bringt auch Milch nicht zur Gerinnung. Die sechste Art repräsentiert sich als bewegliche, Geifsel tragende Kurzstäbchen, die auf Gelatine oberflächlich zarte Häutchen bilden, ohne

sie zu verflüssigen, nach Gram nicht färbbar sind, in Gelatinestichen nagelförmig wachsen, Trauben- und Milchzucker unter Gasbildung zersetzen, Milch zum Gerinnen bringen und Indol produzieren.

Vf. ist dafür, die Bezeichnung „Bact. coli commune" nicht als gemeinsame Benennung so vieler verschiedener Mikroorganismen beizubehalten; sie mufs vielmehr fallen gelassen werden oder ist auf diejenige Art der Darmbakterien zu beschränken, die uns die Kulturen der sechsten Art repräsentiert. (Arch. Hyg. **26.** 369—85. Hyg. Inst. Berlin.) Proskauer.

J. Bernheim und **C. Folger**, *Über verzweigte Diphtheriebacillen.* In Rachenexsudaten, nur einmal in den Nierenexsudaten, wurden neben zahlreichen Diphtheriestäbchen der bekannten Form u. neben Keulen kürzere u. längere Fäden, seltener echte Verzweigungen gefunden, die im grofsen u. ganzen der von Fraenkel (**95.** II. 170) gegebenen Beschreibung entsprachen. Bringt man von einer verzweigte Formen enthaltenden Membran etwas auf Löffler'sches Blutserum, so enthalten die am folgenden Tage aufgehenden Kolonien die gewöhnlichen Stäbchen daneben aber Fäden und Verzweigungen, deren Ähnlichkeit mit denjenigen der Membranen unverkennbar ist. Weniger reichlich als auf Blutserum zeigten sich die Verzweigungen auf Agar u. in Bouillon, namentlich in letzterer waren sie sehr spärlich, während auf Eikulturen nach Fraenkel's Vorschrift sie sehr reichlich zur Beobachtung kamen. Die Virulenz der Bakterien war eine sehr hohe. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **20.** [Abteilung I.] 1—3. Wien.) Proskauer.

H. W. Conn, *Die Beziehungen der Reinkulturen zur Acidität, zum Geschmack und Geruch der Butter.* Die Impfung von Rahm mit einer reichlichen Kultur einer Bakterienart wirkt wachstumshindernd auf andere, im Rahm anwesende Mikroorganismen ein, selbst wenn derselbe stark verunreinigt ist mit anderen Bakterien und diese bereits einen gewissen Vorsprung vor jenen besitzen. Eine Reinkultur übt deshalb häufig einen entscheidenden Einflufs nicht nur auf die Entw. des Geruches, sondern auch auf die Entstehung eines anormalen Geruches aus. Geruch, S. u. Geschmack erscheinen aber unabhängig von einander und sind im einzelnen Prodd. der Bakterien. Jede Milchwirtschaft verfügt über besondere Arten von Bakterien, welche nicht immer den gewünschten Geschmack, Geruch u. S. hervorzurufen vermögen. Der Geschmack ist angenehmer, wenn er durch Entw. solcher Bakterien erzeugt wird, die S. produzieren, als wenn Alkalibildner dabei eine Rolle spielen; aber Wohlgeschmack wird meist bei einem durch Bakterien gesäuerten Rahm, weniger bei einem durch das gewöhnl. Säureverf. gewonnenen erzielt. Der Geschmack ist wahrscheinlich nicht das Ergebnis der Zers. von Milchzucker. — Der Geruch ist ebenfalls ganz unabhängig vom Geschmack. Die S. produzierenden Organismen scheinen keinen Einflufs auf das gewünschte Butteraroma zu besitzen. Vielmehr sind daran die sogen. peptonisierenden Milchbakterien beteiligt, und das Aroma wird deshalb sicherlich hervorgerufen durch flüchtige Prodd. der Eiweifszersetzung. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2.** [Abteilung II.] 409—15. 15/7. [15/5.] Middletown, Ct., U. S. A.) Proskauer.

S. Winogradsky, *Zur Mikrobiologie des Nitrifikationsprozesses.* Nach Berichtigung einiger auf die Arbeit von Burri u. Stutzer (**95.** II. 571; **96.** I. 276. 1011) bezüglichen Angaben geht Vf. auf die Erweiterung seiner eigenen Veröffentlichungen über nitrifizierende Bakterien ein, wobei ihn besonders drei Fragen interessieren, nämlich: 1. Sind die nitrifizierenden Mikroben, die nitrit- und nitratbildenden, fähig, speziell N-haltige Substanz organischer Natur zu zerlegen, indem sie N als NH_3 abspalten, um ihn darauf zu N_2O_3, bezw. N_2O_5 zu oxydieren? — 2. Sind dieselben Mikroben fähig, organische N-freie Substanzen — Kohlehydrate, organische SS. etc. — unter irgend welchen Bedingungen zu vergären. — 3. Wenn diese Mikroben sich

den organischen N-haltigen, wie N-freien Substanzen gegenüber als inaktiv erweisen, ist die Ggw. der betreffenden Substanzen für sie indifferent oder gar schädlich? — Speziell sind die N-haltigen Stoffe, die eventuell das Wachstum der nitrif. Bakterien hemmen, albuminartige Stoffe, oder sind es die N-freien Substanzen, die entwicklungshemmend wirken? — Eine vierte Frage ist die des Verlaufes der Nitrifikation durch Mischkulturen.

Die bisherigen Unterss. haben diese Fragen noch keineswegs der Entscheidung näher geführt, sie haben nur als sicher ergeben, daſs die Nitrobakterien eine scharf abgesonderte physiologische Gruppe darstellen, welche an die Seite der vom Vf. studierten Sulfo- und Ferrobakterien zu stellen sind. Das physiologische Charakteristikum aller dieser Bakterien läſst sich dahin zusammenfassen, daſs bei denselben die Oxydation einer anorganischen Verb. an Stelle u. gleichsam als Äquivalent eines Gär- oder Atmungsvorganges auftritt, und daſs die ganze Ernährungsweise, wie bei chlorophyllführenden Pflanzen, eine rein mineralische sein kann. Deshalb erschien auch dem Vf. eine Nachprüfung der von Stutzer u. Burri (l. c.) veröffentlichten Angaben mit den von letzteren angewandten Originalreinkulturen erforderlich. Diese Versuche hatten ergeben, daſs einerseits Nitritoxydationsvermögen u. Unfähigkeit, in Nährbouillon zu wachsen, andererseits Entw. in derselben, aber totaler Mangel an Nitrifikationsfähigkeit nicht zu trennende Eigenschaften sind. Die Burri-Stutzer'sche Bakterien hält der Vf. deshalb nicht für eine Reinkultur, dieselbe enthielt vielmehr fremde, auf organischem Nährboden wachsende Arten neben Nitritbakterien; erstere — Vf. isolierte drei Arten — bewirkten keine Oxydation.

Auf Grund seiner Verss. mit reinen Nitrifikationsmikroorganismen kommt Vf. zu dem Schlusse, daſs die Oxydation der Nitrite zu Nitraten vorläufig als eine streng spezifische Funktion gewisser Bakterien aufzufassen ist, welche mit der Fähigkeit, organische, zumal N-reiche Substanzen zu zerlegen, unvereinbar ist, und daſs die Funktion keine labile, sondern von der Lebensthätigkeit der Mikroben unzertrennlich sei. (Centr.-Bl. für Bakter. u. Parasitenk. **2**. [Abteilung II.] 415—28. 449—58. St. Petersburg.) Proskauer.

E. Godlewski, *Über die Nitrifikation des Ammoniaks u. die Kohlenstoffquellen bei der Ernährung der nitrifizierenden Fermente.* Vf. hat seine Unterss., über die zum Teil schon früher (**95**. II. 852; **96**. I. 49) referiert wurde, in einer Brochure zusammengestellt. In Ergänzung des zitierten Referates möge folgendes angeführt werden.

Vf. arbeitete durchweg mit Winogradsky'schem Nährboden, bestehend aus zweimal dest. W., $(NH_4)_2SO_4$ u. KH_2PO_4 mit einem Zusatz von bas. Magnesiumcarbonat und mit Bakterienmaterial, welches aus Erde nach Winogradsky's Vorgang durch successives Überimpfen in diese mineralische Nährlsg. erhalten war. Da die Analysen durchweg das Fehlen von N_2O_5 ergaben, so hatte es Vf. in seinen Verss. offenbar ausschlieſslich mit dem nitritbildenden Bakterium (Nitrosomonas) zu thun. Von vier in Erlenmeyer-Kolben hergerichteten Nährlsgg. blieb die eine (1.) nur mit Watte bedeckt, die drei anderen wurden unter mit verschiedenen Fll. abgesperrten Glasglocken gehalten, und zwar 2. und 3. mit $KMnO_4$, bezw. konz. Schwefels. zur Abhaltung flüchtiger organischer Stoffe, 4. mit Kalilauge zur Abhaltung von CO_2. 1., 2. und 3 zeigten lebhafte Nitrifikation, 4. dagegen nicht. Daraus ergiebt sich, daſs $MgCO_3$ nicht als C-Quelle für das Bakterium diente; die Ernährung auf Kosten organischer flüchtiger Verbindungen erscheint sehr unwahrscheinlich, wenn auch noch nicht absolut ausgeschlossen; höchstwahrscheinlich geschieht die Ernährung auf Kosten freier CO_2. (Leider hat es Vf. versäumt, festzustellen, ob die Kultur 4. zu nitrifizieren begann, wenn CO_2 Zutritt zu ihr hatte.) Eine zweite Versuchsreihe wurde in verkorkten und mit einer Quecksilberschicht übergossenen, mit Entnahme-

vorrichtungen für die entwickelten Gase u. zur Beobachtung des Druckes versehenen Kolben angestellt. Kolben 1 enthielt gewöhnliche Luft, im Kolben 3 war ein kleines Gefäfs mit Essigs. aufgehängt, Kolben 2 enthielt 3,86% CO_2. Alle 3 Kolben zeigten energische Nitrifikation. Es wurde wesentlich mehr O verbraucht, als die Nitrifikation erforderte, was Vf. dadurch erklärt, dafs eine allmähliche Oxydation des Korkes stattgefunden hatte. Da hierbei CO_2 ensteht, so hatten alle drei Kulturen freie CO_2 zur Verfügung, und dadurch sei es begreiflich, dafs auch in 1 und 3 Nitrifikation vor sich ging. Für die Frage nach der C-Quelle ist daher dieser Vers. nicht entscheidend, weshalb man auch verzichten kann, auf die Resultate der Analysen einzugehen.

Zur Vermeidung der Fehlerquelle wurde der Vers. unter Ausschlufs der Korkverschlüsse wiederholt. Hier stellte sich in den beiden ertsen Kolben bald Nitrifikation ein, u. nach 4, bezw. $5^1/_2$ Monaten hatte sich das Gasvolum um 102, bezw. 104,4 ccm vermindert, wogegen in 3 die Verminderung des Gasvolums nach $6^1/_2$ Monaten nur 1,4 ccm betrug, und Nitrite in der Fl. fehlten. Die bei der Gasanalyse gefundene Abnahme des Sauerstoffes stimmte mit derjenigen Menge, welche die Bildung des konstatierten Nitrits und freien N aus NH_3 beansprucht, bis auf eine innerhalb der Fehlergrenzen liegende Differenz überein. Die Versuchsreihe zeigt, dafs die freie CO_2, nicht aber diejenige des $MgCO_3$ von Nitrosomonas assimiliert wird. Der gefundene freie N betrug nur ca. 2% des Ammoniakstickstoffes. Jener scheint nicht ein direktes Stoffwechselprod. der Bakterien zu sein, sondern das Prod. der Wechselwirkung der gebildeten N_2O_3 und des noch nicht oxydierten NH_3.

Die Frage, warum die nitrifizierenden Bakterien ohne Chlorophyll und ohne Mitwirkung des Lichtes ihren Kohlenstoff aus CO_2 gewinnen können, was notwendig mit einer Red. der letzteren verbunden sein müsse, wird dahin beantwortet, dafs die zur Reduktion der CO_2 erforderliche aktuelle Energie, welche bei grünen Pflanzen von den durch das Chlorophyll absorbierten Lichtstrahlen geliefert wird, hier durch die Oxydation des NH_3 gegeben sei. Wahrscheinlich sind zur Ernährung auf Kosten von CO_2 nicht nur die nitrifizierenden, sondern überhaupt alle diejenigen chlorophyllfreien Organismen befähigt, welche mineralische Substanzen oxydieren. (Krakau 1896. 53 Seiten. Zwei Holzschnitte [in polnischer Sprache]; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **2.** [Abteilung II.] 458—62.].) PROSKAUER.

A. Stutzer u. **R. Maul**, *Über Nitrat zerstörende Bakterien.* STUTZER hatte bereits (**95.** II. 571) in Gemeinschaft mit BURRI über zwei verschiedene Arten Nitrat zerstörender Bakterien Mitteilung gemacht, deren Unterschiede u. a. darin bestanden, dafs Bact. denitrificans II bei reichlichem Luftzutritt zu gären aufhörte, während Bact. denitrif. I (plus Bact. coli) dies nicht that. Vff. haben die Verss. unter Abänderung der Versuchsbedingung — Durchleiten eines beständigen starken Luftstromes durch die Nährflüssigkeit — wiederholt und gelangten zu folgenden Ergebnissen: In der (l. c.) benutzten künstlichen Nährlösung, die frei von organischen N-Verbb. war, gelangte weder Bact. denitrif. I, noch Bact. coli zur Entw., dagegen sehr gut in allen Fll., welche Nährbouillon, also organische N-Verbb., enthielten. Nach Verlauf von zwei Tagen war die Bouillon stark getrübt, u. das Nitrat bei den nur mit Wattepfropfen einfach geschlossenen Kolben am vierten Tage ganz verschwunden. Bei beständigem Durchleiten eines Luftstromes war am zweiten Tage die Fl. ebenfalls stark getrübt, jedoch noch am zehnten Tage reichlich Nitrat anwesend; daneben liefsen sich Spuren von Nitrit nachweisen. Die Versuche sind auch mit Bact. denitr. II wiederholt, und zwar mit gleichen Ergebnissen wie früher.

Es geht somit hieraus hervor, dafs die bei Bact. denitr. II durch reichlichen Zutritt atmosphärischer Luft schon früher beobachtete Gärungshemmung auch bei einem Gemisch von Bact. denitr. I und Bact. coli erfolgt, wenn man Luft durch

die Nährfl. hindurchsaugt. (Centr.-Bl. f. Bakter.- und Parasitenk. **2.** [Abteilung II.] 473—74. 8/8. [1/7.] Bonn. Landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

A. Gawalowski, *Unter hochgespanntem Dampf- oder Gasdruck wirkende Apparate für analytische Zwecke.* Zur Verzuckerung des Stärkemehles, Inversion von Zucker, Zerlegung von Fetten etc. hat Vf. zwei Vorrichtungen konstruiert, welche die gleichzeitige Bearbeitung mehrerer Proben und genaue Beobachtung des Fortganges der Operation ermöglichen: Fig. 59 zeigt einen viereckigen kupfernen Kasten *A* in Verbindung mit einem Wasserbehälter *B*. Kondensationstropfen des aus *B* nach *A* übertretenden Dampfes werden durch die Schutzrinne *C* zurückgehalten. In die Wandung von *A* sind zwei Glasscheiben *sch* von dickem Glase eingelassen, welche

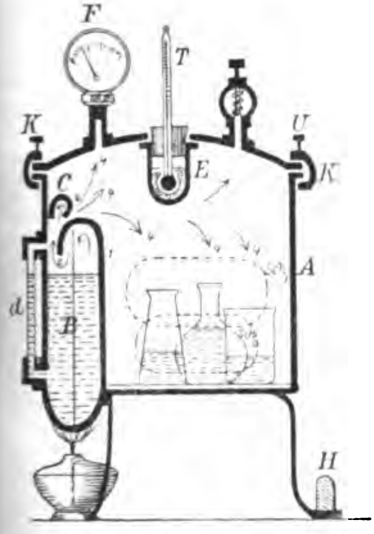


Fig. 59.

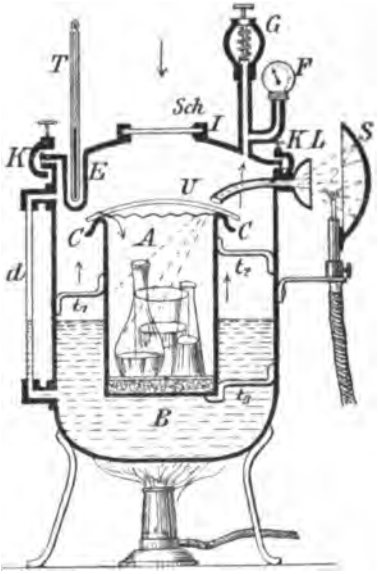


Fig. 60.

den Einblick in den Apparat gestatten. Der mittels Asbestring u. Klemmschrauben aufgedichtete Deckel trägt Manometer, Sicherheitsventil und Thermometer. Das Thermometer ist in einer mit Asbestmehl oder Metallstaub gefüllten Kupferhülse angebracht. — Apparat Fig. 60 ist besonders für Anwendung als Paraffinbad etc. bestimmt. Zur Erläuterung der aus der Abbildung gut ersichtlichen Konstruktion genügt die Angabe, dafs durch den bei *L* eingefügten Glasstab das Licht der Flamme *S* in den kupfernen, innen blank verzinnten Cylinder geführt wird und durch die Scheibe *sch* das Innere des Apparates beobachtet wird. *U* ist ein zum Schutz aufgelegtes Uhrglas; die Druckluft gelangt durch die Einkerbungen im Rand von *A* in diesen Cylinder. Lieferant F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Centr-Bl. für Nahr.- und Genufsmittel **2.** 245—46. 8/8. Brünn.) SCHMITZ-DUMONT.

E. Defacqz, *Beiträge zum Studium der analytischen Charaktere der Wolframverbindungen.* Den verschiedenen Wolframverbb. ist die Rk. eigen, bei Zusatz von

Zn oder Al und einigen Tropfen HCl zu der verd. Lsg. des Alkaliwolfra
blaue Färbung zu geben. Vf. hat andere charakteristischere Farbenreakti
Wolframate erhalten. Die Wolframverb. wird erst in Wolframsäure verwa
dem vier- bis fünffachen Gewicht Kaliumdisulfat und einigen Tropfen H
handelt und mäfsig erhitzt. Unter diesen Bedingungen löst die Wolframsä
auf. Man fügt dann noch so viel H_2SO_4 hinzu, dafs die M. beim Abkühl
erstarrt. Ein Tropfen dieser Lsg. wird dann mit einem Tropfen des Reagen
mit einem kleinen Stückchen, wenn es fest ist, versetzt, wodurch manchmal
tige Farbenrkk. eintreten. Vf. hat eine grofse Zahl organischer Verbb. a
Rkk. hin untersucht. Er teilt die Färbungen, welche mit Phenolen und Al
erhalten wurden, mit. Die Färbungen werden im allgemeinen bei Zusatz v
zerstört. Die besten Rkk. geben Phenol (rot) und Hydrochinon (violett).
diesen beiden Prodd. gebildeten Färbungen sind viel empfindlicher, als die e
wähnte blaue Färbung mit Zn und HCl. Während durch die letztere die Gg
Wolframs. bei einem Gehalt von 1 mg kaum angezeigt wird, kann man mit
und Hydrochinon die Ggw. von $^1/_{400}$—$^1/_{500}$ mg leicht nachweisen. Unter die
dingungen entsteht mit Hydrochinon eine rosige Färbung. (C. r. d. l'Ac
sciences **123**. 308—10. [3/8.*].) H

K. Charitschkoff, *Apparat zur Bestimmung der Quantität des mechanisch gewogenen Wassers in den Naphtaflüssigkeiten.* Der App. besteht aus einer Glaskugel *A* von 150 bis 200 ccm Inhalt, versehen mit einer blinden, graduierten 5 ccm-Röhre *B*, in $^1/_{10}$ ccm geteilt. Die Röhre ist von Holz umgeben, welches mit einem Ausschnitt zum Ablesen der Teilung versehen ist. Behufs Bestimmung giebt man in die Glaskugel mindestens 50 g der zu untersuchenden Flüssigkeit (= schwere Naphta, Öldestillate, Gudron), verdünnt je nach Eigenschaften des Untersuchungsobjektes mit ebensoviel, $1^1/_2$ mal oder 2 mal soviel Benzin, schüttelt um und läfst absetzen, bis das Fällen des mechanisch beigemengten W. beendet ist. Letzteres sammelt sich in der graduierten Röhre an und wird dort abgelesen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **3**. 165—66. 5/8.)
v. Soden.

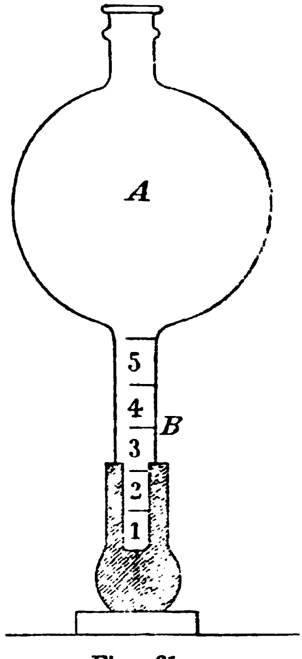


Fig. 61.

P. J. L. Reijnen, *Trennung einiger organischer Verbindungen* (Schlufs zu S.
Am besten bewährte sich schliefslich die Trennung der genannten neueren A
mittel mittels Petroläther. — Gruppe I., ll. in PAe.: Thymol, Salol. Gruppe
weniger leicht lösl.: Betol, Exalgin, α- u. β-Naphtol, Tetronal, Trional. Gruppe
erst in 1000 Tln. PAe. l. oder unl.: Acetanilid, Antipyrin, Methacetin, Phe
Resorcin, Saccharin, Salipyrin, Sulfonal. — Die beiden Körper der Gruppe I.
sich leicht durch verd. Natronlauge trennen. Salol ist darin unl. — Grupp
wurde zuerst mit 90%ig. A. behandelt. Betol bleibt zum gröfsten Teil zurück.

wurde mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Hierbei fallen (Nd. A) noch ...stol, aufserdem Tetronal und Trional. Ersteres bleibt beim Auskochen dieses mit heifsem W. zurück. Das Filtrat von A wird zur Trockne verdampft. ...erd. Natronlauge werden die Naphtole extrahiert, die Vf. nicht trennen und ...ht mit Sicherheit neben einander nachweisen konnte. Zurück bleibt Exalgin, ...ren von Trional und Tetronal, welche letztere beim Behandeln dieses Nd. ...ker HCl zurückbleiben. — Gruppe III. wird zunächst mit kleinen Mengen geschüttelt. Es l. sich (A) leicht Antipyrin, Salipyrin u. Sulfonal. Sulfonal man an seiner Unlöslichkeit in absol. A. Ein Teil des Antipyrins hatte sich ...n Resorcin zu Resopyrin verbunden. Es wird daher der Rest von A nach ...lung des Sulfonals mit einem Überschufs von NaOH behandelt und dann ...f. ausgeschüttelt. In Lsg. geht Antipyrin. Die NaOH-Lsg. wird angesäuert. Salicylsäure, aus dem Filtrat derselben extrahiert man durch Ä. das Resorcin. ...Bzl. nicht gel. Teil der Gruppe III. wird durch Auslaugen mit W. zunächst ...sorcin befreit. Durch Behandeln des Restes mit Chlf. wird Saccharin abge...n. Der Verdampfungsrückstand des Chlf. wird mit konz. HCl übergossen u. ...trat mit W. verd. Hierbei scheidet sich Methacetin ab. Das in HCl Unl. ...n Gemenge von Phenacetin und Acetanilid. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8.** 229 ... August.) MUHLERT.

de **Koningh**, *Bestimmung von Dextrose in Zucker.* Bei Ggw. von Rohr... invertiert Vf. zunächst die Lsg. mit $^1/_{10}$ Vol. rauchender Salzs. bei 68°. In ... Teil dieser Lsg. wird dann die Gesamtglucose bestimmt. Ein anderer Teil ...n dem 22 cm-Rohr eines DUBOSC'schen App. polarisiert. Gefunden z. B. 6° ...rehung. Nun wird eine der Gesamtglucose entsprechende Menge Rohrzucker ...ert und unter gleichen Bedingungen polarisiert. Gefunden z. B. 12°. Ange...en, die Gesamtglucose des Musters sei 60%, dann sind nur $^6/_{12}$ = 30% davon ...n sichtbar. Der Rest besteht aus einem solchen Gemenge von Dextrose und ...ose, deren Polarisation sich gegenseitig aufhebt. Bei 18° z. B. enthält ein solches ...nge 29% Dextrose. Das Muster enthielt also $\frac{30 \times 29}{100}$ = 8,7% Dextrose. ...rl. Tijdschr. Pharm. **8.** 238—39. August.) MUHLERT.

...l. **Gorini**, *Die Methoden von Kjeldahl zur Bestimmung des Stickstoffes und ...r.* Vf. giebt einen ausführlichen Bericht über die Methoden, deren Feinheiten ... Laboratorium von KJELDAHL kennen gelernt hat. Er bespricht: I. die Me... von KJELDAHL zur Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbb. und ...le Methode von SOXHLET zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Zucker mit Modifikationen, welche sie durch KJELDAHL erlitten hat. Den Schlufs der Ar...bilden die ausgedehnten Tabellen von KJELDAHL, welche die Mengen von Glu... Fruktose, Invertzucker, Galaktose, Laktose und Maltose in Milligrammen an...n, die jeder ganzen Zahl von Milligrammen Kupfer entsprechen. (Staz. sperim. ...t. ital. **29.** 505—52. 3/8. [2/1.] Pavia. Bericht an den Minister für Ackerbau, ...strie und Handel.) FROMM.

Technische Chemie.

...Neumann **Wender**, *Die Prefshefe des Handels.* Nach Ausführung der Not...wendigkeit, die Prefshefe unter das Nahrungsmittelgesetz zu stellen, weist Vf. in ...Die *Verfälschung mit Bierhefe* darauf hin, dafs ein Zusatz von Unterhefe zur ...hefe letztere für die Bäckerei minderwertig macht, da auch nach seinen Verss. ...ein Mischhefe ein weniger lockeres Gebäck erzeugt wird, als durch reine Oberhefe.

Zum Nachweis der Verfälschung empfiehlt Vf. das Verhalten der Hefen gegen Melitriose (Chem.-Ztg. **18**. 1794; **19**. 1873; Wchschr. Brauerei **11**. 113. 1366; Z. Sprit-Ind. **17**. 374; **18**. 239. 372 ff.), während Gärverss. mit d-Galaktose ergebnislos waren. — 2. *Die Verfälschung mit Stärke*. Von den bekannten Untersuchungsmethoden ist die nach MÄRCKER die genaueste, die nach FILSINGER die schnellste. Letztere kann zwecks rascherer approximativer Schätzung so abgeändert werden, daſs an Stelle der Sedimentierung der Stärke Zentrifugieren tritt. — 3. *Verfälschung durch Vermischung mit alter Preſshefe*. Tote Zellen, welche in alter Preſshefe naturgemäſs häufiger als in frischer sind, werden durch Färben mit Anilinfarben oder Jod erkannt. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **1896**. Sep. v. Vf. April. Czernowitz.) BAU.

Arthur R. Ling, *Eine Methode für die Bestimmung der diastatischen Kraft des Malzes*. In Anlehnung an LINTNER's bekannte Methode miſst Vf. von dem klar filtrierten, 6 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur digerierten Auszug aus 25 g feingemahlenem Malz in 500 ccm W. je 0,1, 0,2 etc. ccm in 10 Reagensgläser, welche je 10 ccm 2%ig. l. Stärke (LINTNER) in wss. Lsg. enthalten, ab, digeriert 1 Stde. bei 21°, fügt 5 ccm FEHLING'sche Lsg. hinzu und erhitzt 10 Min. im kochenden Wasserbad. Der Inhalt des Röhrchens, welches fast vollständig reduziert ist u. x ccm Malzauszug enthält, wird im Kochgefäſs mit 2‰ig. Glucoselsg. (Titer 25 ccm = 10 ccm FEHLING) titriert u. so die noch vorhandene, nicht reduzierte Menge y der FEHLING'schen Lsg. berechnet. Die diastatische Kraft ergiebt sich aus der Formel $\frac{100\ (5-y)}{5\,x}$. (*Soll heiſsen:* $\frac{10\ (5-y)}{5\,x}$. *D. Ref.*) Die Methode ist, besonders bei diastasereichen Mälzen, genauer als das einfachere Verf. von LINTNER. (J. Federated Institutes of Brewing **2**. 335. [Mai*].) BAU.

G. Teyxeira, *Gipsen der Weine durch Behandlung mit der Bordeauxmischung*. Vf. beobachtet an Weinproben, welche von mit Kupferkalk behandelten Stöcken stammen, Erscheinungen und analytische Daten, wie solche gegipsten Weinen zukommen. Auch finden sich in einigen Proben Spuren von Kupfer. Durch den Kupferkalk kann also ein unfreiwilliges Gipsen der Weine geschehen. Vf. warnt davor, die Reben zu spät, d. i. nach der Periode häufigen Regens, noch mit Kupferkalk zu bespritzen. (Staz. sperim. agric. ital. **29**. 564—67. 3/8. Perugia. Chem. Municip.-Lab.) FROMM.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei*. Soc. anonym. de Saint-Denis: Ein für den Druck geeignetes lösliches *Cachou de Laval* wird erhalten durch Einw. von Disulfit auf mit HCl gefällten Farbstoff. Neuere Repräsentanten dieser Farbstoffgruppe sind das *Noir Vidal* und das *Thiokatechin* (franz. Pat. 231 188 u. 239 714), welche durch Schmelzen von p-Amidophenol, p-Phenylendiamin und von acetylierten Paradiaminen oder Nitraminen mit Schwefel und Schwefelnatrium sich bilden. Die Farbstoffe ähneln in ihren Eigenschaften und in ihrer Anwendung durchaus dem Cachou de Laval. Das *Noir Vidal* liefert auf Baumwolle blaugrüne-tiefschwarze Töne, das *Thiokatechin* braune Töne. Letzteres wirkt auch wie eine Beize für basische Farbstoffe. *Naphtin S* (franz. Pat. 239 100) ist ein Isonitrosofarbstoff, welcher mit Eisenbeize Grün, mit Kobalt Capucinebraun, mit Nickel Modefarbe liefert. Das *Oxynaphtin* (franz. Pat. 231 633), erhalten durch Kondensation von Nitrosonaphtol mit einem Polyphenol, liefert auf Chrombeize braune Töne. — Manufacture Lyonnaise: *Naphtylaminschwarz 4B* liefert auf Wolle ein schönes Schwarz mit blauem Reflex. Auſser zwei neuen *Oxydiaminschwarzmarken NF und NR* bietet dieselbe Firma zwei neue *Diaminblaus FF* und *R W*. Ersteres hat besonders lebhaften Ton, letzteres eignet sich be-

sonders für Halbwolle und Halbseide. *Brillant-Orseille N* egalisiert gut. *Diamingrün G* ist sehr wasch- und walkecht, besonders chromiert. — Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER: *Neu-Indigblau F und R* sind basische Farbstoffe für Baumwolle. Für Papier wird empfohlen *Kohlschwarz S* in Verbindung mit *Orange II.* Neue Wollschwarzmarken sind *Säureblauschwarz 3B* und *Säureschwarz 4BF.* Sie sind farbstark, egalisieren gut und sind walkecht. Zur Erzeugung tiefbrauner Töne auf Baumwolle sollen verwandt werden *Echt-Direktbraun B und G G und Direkt-Bronzebraun.* — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation: *Sambesischwarz D* giebt ein sehr reines und lichtechtes Schwarz, welches weiter entwickelt werden kann. *Columbia Roth 8B,* in der Nuance etwas gelber, als Benzopurpurin 10B, ist ausgezeichnet durch seine Säureechtheit und dürfte auch für gemischte Gewebe Interesse haben. (Mon. scient. [4.] **10**. II. 570—76.) MUHLERT.

Litteratur.

Nernst, Dr. Walther, ordentlicher Professor an der Universität Göttingen, Die Ziele der physikalischen Chemie. Festrede, gehalten am 2. Juni 1896 zur Einweihung des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie der Georgia Augusta zu Göttingen. 8°, 18 Seiten. Göttingen 1896. VANDENHOEK & RUPRECHT. Preis 60 Pfennige.

Die rasche Entwickelung der Naturwissenschaften in dem letzten Jahrhundert hat die Sorge geweckt, daſs die zunehmende Spezialisierung die Gewinnung eines universellen Überblicks je länger je mehr zur Unmöglichkeit machen werde. Für die lange getrennten Gebiete der Physik und Chemie hat, wie der Vf. in treffenden Worten hervorhebt, der Fortschritt der Wissenschaften gerade das entgegengesetzte Ergebnis gehabt, daſs beide in immer innigere Wechselwirkung gebracht worden sind. Das neu errichtete Institut in Göttingen soll nach dem Wunsche des Vfs. an den Forschungen teilnehmen, durch die die Gewinnung einer allgemeinen Naturanschauung auf dem gemeinschaftlichen Boden der Physik und Chemie nicht nur dem Naturforscher, sondern der gebildeten Menschheit überhaupt ermöglicht wird. Die Pflege der Beziehungen zur Industrie liegt für ein elektrochemisches Institut nahe. Nicht spezielle Zwecke der Technik aber sollen verfolgt werden; die genauere Erforschung der wissenschaftlichen Grundlagen wird von selbst praktische Erfolge herbeiführen. Daſs das Institut der Aufgabe eines Gliedes einer deutschen Universität entsprechend vorwiegend die idealen Ziele der Förderung der Wissenschaft verfolgen wird, dafür spricht, wie der Name seines Leiters überhaupt, auch das von ihm hier entwickelte Programm. BODL.

Andés, Louis Edgar, Vegetabilische Fette und Öle, ihre praktische Darstellung, Reinigung, Verwertung zu den verschiedensten Zwecken, ihre Eigenschaften, Verfälschungen und Untersuchung. Ein Handbuch für Ölfabrikanten, Raffineure, Kerzen-, Seifen- und Schmierölfabrikanten und die gesamte Öl- und Fettindustrie. Mit 94 Abbildungen. 8°. XI. u. 347 SS. Chemisch-technische Biobliothek. Band 225. Wien, Pest, Leipzig 1896. A. HARTLEBEN's Verlag.

Wie der Titel besagt, ist das Werk nicht in erster Linie für den Gebrauch der Chemiker bestimmt. Dementsprechend sind die Angaben über die Zusammensetzung der Fette und Öle und über ihre Untersuchung nur dürftig und nicht immer einwandsfrei. Abgesehen hiervon wird das Buch dem Chemiker durch die genauen Angaben über die Herkunft der Öle, ihre Gewinnung und Reinigung vielfach gute Dienste leisten können. BODL.

Feuerbach, Dr. Friedrich, technischer Chemiker, Die Cyanverbindungen, ein Handbuch für Fabrikanten, Chemiker, Ärzte, Apotheker, Drogisten, Galvaniseure, Photographen etc. Umfassend: Die Darst. von Cyankalium, gelbem u. rotem

Blutlaugensalz, Berliner- u. Turnbullblau und a wichtigen Cyanverbb., sowie deren Anwendung den neuesten Erfahrungen bearbeitet. Mit 25 Abbi Chemisch-technische Bibliothek. Band 224. Wien. Pest. LEBEN's Verlag. Preis 6 Mark.

Nachdem durch die Fortschritte der Teerfarbenindustr der Cyanverbb. zurückgedrängt worden war, haben diese Verwendung ungeheuerer Mengen von Cyaniden für die höhte Wichtigkeit erlangt. Zur Orientierung in dem u das vorliegende Werk lebhaft empfohlen werden. Sein I mehr, als der Inhalt in Wirklichkeit bietet. Eine Chemie ausgeschickt, die auch dem Nichtchemiker verständlich zweifelt werden kann — jedenfalls aber einen sachgemäß den Anwendungen der Cyanverbb. werden diejenigen in die Goldextraktion besonders eingehend behandelt. Hier Abscheidung des Goldes aus den Cyanidlaugen durch Elek schen Verf. nicht erwähnt. Für die Unters. und Bestim schliefslich der Rhodanide, Ferrocyanide etc. werden beque analytische Methoden angegeben, so dafs auch nach dies Fachgenossen wohl empfohlen werden kann.

Sperber, Dr. Johannes, Das Parallelogramm de des periodischen Systems in der Chemie. 8° 37 SS Preis Mark 1,50.

Der Inhalt der Schrift ist nicht ganz so phantastis läfst, wenn auch noch übergenug an Spekulation geboten w unter bestimmten Winkeln φ zur Schwingungsrichtung de ist aufser von dem Atomgewicht a auch von der Schwi abhängig, und zwar besteht nach dem Gesetz vom Para Funktion $v = a \cos \varphi$. Hat ein Element verschiedene daran, dafs es in den verschiedenen Verbb. unter versch Hieraus leitet der Vf. Formeln für den Zusammenhang zwi Dissociations- und Verbindungswärme her und gelangt, a zahlreicher, recht gewagter Hilfshypothesen dazu, die wasserstoffs, Jodwasserstoffs, Fluorwasserstoffs u. W. zu b Werte zeigen eine angenäherte Übereinstimmung mit den andere Vergleiche der Erfahrungen mit den Folgerungen a der Vf. die letztere zu stützen. Die Dissociationswärme gleich Null an. Das dem Vf. anscheinend nicht bekann I. 145), dafs der Übergang des gasförmigen Wasserstoffs nennenswerten Wärmetönung begleitet ist, könnte zur St gezogen werden, wenn auch zwischen der Energie der fr ein allerdings nicht bekannter Unterschied besteht.

Bodländer, Dr. G., Clausthal am Harz, Lehrbuc dierende und zum Selbstunterricht. Zwei Bände. Chemie. Mit 25 Textfiguren. gr. 8°. XVI und 660 SS NAND ENKE. Preis Mark 12.

Das Bestreben des Vf.'s, die auf dem Gebiete der machten Fortschritte dem chemischen Unterricht in w machen, ist vollständig geglückt. Vf. schickt dem speziel bung der Eigenschaften, Verbb. etc. der einzelnen Element Einführung in die Chemie voraus, in welcher an der Ha mente (Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenst tungen die Grundgesetze der Chemie entwickelt werde welchem die Elemente gruppenweise behandelt werden, f Berücksichtigung, welche in Bezug auf analytische, te Chemie von praktischem Interesse sind. Den organisch zu ähnlichen Werken ein längerer Abschnitt zugewiesen, Verbb. u. Rkk. von praktischer Bedeutung besonders Schlufs erfährt das periodische System eine eingehende Be

die Beziehungen der Atomgewichte zu den chem. und physikal. Eigenschaften der Elemente, die PROUT'sche Hypothese, die Vorzüge und Mängel des Systems behandelt werden.

So entspricht das Werk vollständig der Absicht des Vf.'s, dem Spezialisten den Zusammenhang seines Faches mit den allgemeinen chem. Erscheinungen u. Gesetzen zu zeigen, dem Chemiker irgend eines Gebietes für die erste Orientierung ein Handbuch der reinen und angewandten Chemie zu ersetzen, und kann demnach dasselbe sowohl diesen als auch den Studierenden der Chemie bestens empfohlen werden.

WACHTER.

Vogel, Dr. J. H., Geschäftsführer des Sonderausschusses für Abfallstoffe, Vorsteher der Versuchsstation der Deutschen Landw.-Gesellschaft. Die Verwertung der städtischen Abfallstoffe. Im Auftrage der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft, Sonderausschufs für Abfallstoffe bearbeitet. 44 Abbildungen. XII. und 702 SS. Berlin 1896.

Das vorliegende Werk beschäftigt sich einmal mit der Beschreibung der Verfahren zur Aufsammlung, Fortschaffung und Verwertung der städtischen Abfallstoffe, in zweiter Linie mit einer Schilderung der in den Städten des Deutschen Reiches thatsächlich bestehenden Einrichtungen zur Beseitigung der Effluvien und Fäkalien. Bei der letzteren kam dem Vf. seine Bekanntschaft mit den einschlägigen Verhältnissen, die er sich durch persönliche Anschauung an Ort u. Stelle infolge seiner geschäftl. Reisen zu erwerben Gelegenheit hatte, sehr zu statten. Bei der Abfassung der Schrift schwebte ihm das Ziel vor, „den Städten, Gemeinden etc. zu zeigen, in welcher Weise sie bei voller Berücksichtigung der Forderungen der Gesundheitslehre u. Ästhetik doch eine möglichst zweckmäfsige Verwertung ihrer Abfallstoffe unter den verschiedenen Verhältnissen erreichen können." Dieses Ziel des Vf's. kann als erreicht angesehen werden, wenn auch mitunter das Interesse der Landwirtschaft allzusehr in den Vordergrund gestellt wird. Jedenfalls ist das Prinzip, welches Vf. verfolgt u. welches ihn bei der Kritik der einzelnen Verfahren zur Beseitigung und Verwertung der Abfallstoffe geleitet hat, das einzig richtige, nämlich dafs es „keine unbedingt beste, für alle Verhältnisse passende Städtereinigungsmethode giebt, sondern dafs man vielmehr stets nur von Fall zu Fall, unter genauer Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse, der Steuerkraft und der Lebensgewohnheiten der Bevölkerung, ein Verfahren als das verhältnismäfsig beste für ein bestimmtes Gemeinwesen wird bezeichnen können."

Der Inhalt des Werkes gliedert sich folgendermafsen: I. Verff. zur Gewinnung und Verwertung der sädtischen Abfallstoffe. (Die menschlichen Absonderungen, Kehricht, Abfälle von Schlacht- u. Viehhöfen, Abdeckereiabfälle.) — II. Derzeitiger Stand der Gewinnung u. Verwertung städtischer Abfallstoffe. (Berichte der Städte von 5000 Einwohnern an nach den daselbst eingeführten Verfahren geordnet. — Berichte aus Staatsanstalten und Schlachthöfen.) Am Ende der einzelnen Kapitel ist in „Schlufsbetrachtungen" das Urteil und Facit, das sich aus den Ermittelungen ergiebt, zusammengestellt. Das Werk sei dem Studium empohlen; es wird nicht nur über die Frage der Städtereinigung im allgemeinen orientieren, sondern auch als Nachschlagebuch dem beamteten Experten sehr gute Dienste leisten. PROSKAUER.

Patente.

J. van Ruymbeke und **W. F. Jobbins**, New-York, *Destillation von Glycerin.* Die Dest. mit erhitztem Dampf wird in der Weise ausgeführt, dafs die Expansion des Kesseldampfes in einer getrennten, in einem besonderen Heizkessel untergebrachten Rohrschlange bewirkt wird, die indirekt durch Kesseldampf geheizt wird, so dafs dadurch der expandierte Dampf, ehe derselbe mit der Fl. in der Destillierblase in Berührung kommt, wieder erhitzt wird, und so eine gleichmäfsige Temperatur des auf die Fl. zwecks Destillierung derselben einwirkenden Dampfes innegehalten werden kann. Der besondere Vorzug, den der verd. u. wieder erhitzte Dampf bei der Dest. hat, besteht darin, dafs der Dampf sich hierbei nur wenig verd. und folglich durch diese Expansion nur eine geringe Absorption von Wärme veranlafst. (Patentbl. 17. 444. DRP. 86829. 27/6. 94.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, H
Wolle mit Sulfosäuren von Oxyanthrachinonfarbstoffen.
wird Wolle mit Sulfosäuren von Alizarinfarbstoffen angefä
Metallsalzen behandelt, so dafs sich die Farblacke bilden.
wertvoll haben sich nun weiter die Sulfoss. von höher h
chinonfarbstoffen ergeben, wie deren Nitro- u. Amidoderiva
wurden u. a. Alizarindi- und -monosulfosäure, Alizarinpenta
von Alizarin-, Flavopurpurin-, Purpurin und Anthrapurpuri
Alizarinhexacyanins und Hexaoxyanthrachinons, Anthrachr
derivate derselben und die Sulfos. des Anthracenblaues.
für Kaisergelb, Marineblau und Schwarz gegeben. (Patentl
30/7. 93. — II. Zus.-Pat. zu 70 861. 30/7. 92.; vgl. C. **94**.
78 928; vgl. C. **95**. I. 672.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, I
von blauen gemischten Disazofarbstoffen auf der Faser a
Dioxynaphtalinen, Naphtolcarbonsäuren, Naphtol- und I
Man erzeugt auf der Faser gemischte Tetrazofarbstoffe, in
einerseits mit β-Naphtol u. andererseits mit Substitutionsp
ist, welche saure Gruppen enthalten. Diese haben im Gege
mit β-Naphtol allein rötere kräftigere Nuancen und sind
echter als die Kombinationen mit 2 Mol. Substitutionsprod
bekannter Weise unter Zusatz von geeigneten Fettsäurev
mit diazotiertem Dianisidin mit oder ohne Zusatz von
bedruckt. (Patentbl. **17**. 467. DRP. 86 837. 91/8. 94.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, F
walk-, alkali-, kalk- und lichtechter Farbstoffe auf der Wol
Nr. 77 552 der Patentinhaber wird Wolle durch Behandel
talinderivaten und nachträgliche Oxydation derselben ech
nun liefern auch die vom α-Naphtol sich ableitenden Az
mit Chroms. auf der Wollfaser wertvolle, schön braune bis
färbt z. B. Merino mit der Lsg. des Farbstoffs aus diazoti
α-Naphtol orange und oxydiert mit Chromsäure zu einem
Patentanspruch sind die hier praktisch verwendbaren α-Na
schiedenen α-Naphtylamin-, Amidonaphtol- und Nitronaph
(Patentbl. **17**. 452. DRP. 87 003. 27/11. 92.)

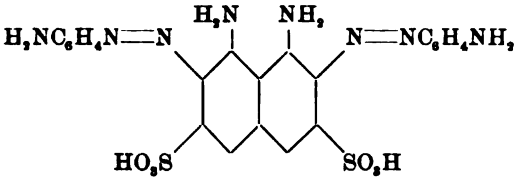
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin,
linen aus o-Amidodiphenylaminsulfosäure und α-Naphtyla
von α-Naphtylamin u. o-Amidodiphenylaminsulfos., bezw.
werden in wss. Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt.
86 943. 2/8. 95.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin,
linen. Im Hauptpatente ist ein Verfahren zur Darst. von
welches darin besteht, dafs man α-Naphtylamin oder seine
o-Amidodiphenylaminsulfosäure der Oxydation unterwirft.
Körperklasse gelangt man, wenn man die o-Amidodipheny
Homologen ersetzt. Als besonders wertvoll haben sich d
welche man unter Anwendung der o-Amidophenyl-p-tolyl
phenyl-m-xylylaminsulfos. erhält. Die letztgenannten SS.
dargestellt, wie die o-Amidodiphenylaminsulfos. selbst. D
mit den vorerwähnten SS. erhalten lassen, besitzen eine fü
gelbere Nuance, als die im Hauptpatente beschriebenen
470. DRP. 87 207. 20/12. 95. — Zus.-Pat. zu 86 943. 2/8.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, I
benden Polyazofarbstoffen aus primären Disazofarbstoffen.
patentes läfst sich an Stelle der dort genannten Tetrazover
verwenden, welches man erhält aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-

1 Mol. p-Nitrodiazobenzolsulfos. und p-Nitrodiazobenzol und darauf folgende tion. Besonders wertvoll ist die Kombination mit m-Toluylendiamin. In A. neue Farbstoff unl.; derselbe l. sich in konz. Schwefels. violett-grauschwarz, t. wird beim Verdünnen zuerst violett, dann fallen rotbraune Flocken aus; auf izter Baumwolle erzeugt der Farbstoff im Salz- oder Seifenbade intensiv schwarze von bemerkenswerter Echtheit. (Patentbl. **17**. 429. DRP. 86 915. 11/4. 95. — s.-Pat. zu 84 390. 21/2. 95.; vgl. C. **96**. I. 464 u. I. Zus.-Pat. zu 86 199; vgl. hend.)

ktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung direkt färbender tofarbstoffe aus primären Disazofarbstoffen.* Farbstoffe von denselben wert- Eigenschaften, wie sie die Farbstoffe des Hauptpatentes aufweisen, erhält man, man ausgeht von der Tetrazoverb. der Substanz folgender Konstitution:



Zur Darst. derselben kann man z. B. folgendermafsen verfahren: 62 kg des ge- Patentes Nr. 63 507 durch Kombination von 2 Mol. p-Nitrodiazobenzolchlorid 1 Mol. α_1-α_4-Naphtylendiamin-β_2-β_3-disulfos. in essigsaurer Lsg. erhaltenen Dis- rbstoffes werden in Soda gel. und durch Behandeln mit 50 kg Schwefelnatrium a. 40—50° reduziert. Bei der Kombination mit m-Toluylendiamin u. β-Naphtol hen Farbstoffe, welche die ungebeizte Baumwolle intensiv schwarzblau färben. ntbl. **17**. 443. DRP. 87 023. 23/3. 95. — III. Zus.-Pat. zu 84 390. 21/2. 95.; vgl. I. 464 u. II. Zus.-Pat. zu 86 915 vorstehend.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung direkt färbender zofarbstoffe aus primären Disazofarbstoffen.* Verwendet man in dem Verf. des ptpatentes die Tetrazoverb. des Körpers, welchen man erhält durch Kombination 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol und 1 Mol. der Amidonaphtoldisulfos. des Patentes 80 741 u. nachfolgende Reduktion mit Schwefelnatrium oder aber mittels 2 Mol. tierten Acetyl-p-phenylendiamins u. 1 Mol. der vorgenannten S. u. nachfolgende eifung, wie dies im Patente Nr. 86 814 beschrieben ist, und kombiniert dieselbe m-Toluylendiamin oder β-Naphtol, so erhält man Farbstoffe, welche die unge- e Baumwolle in intensiv schwarzen Tönen anfärben u. sich durch gröfsere Tiefe Nuance und hervorragende Echtheit gegenüber denen des Hauptpatentes aus- nen. Das Verf. zur Darst. der neuen Farbstoffe schliefst sich genau demjenigen Hauptpatentes an. (Patentbl. **17**. 443. DRP. 87 024. 16/6. 95. — IV. Zus.-Pat. 84 390. 21/2. 95.; vgl. C. **96**. I. 464 und III. Zus.-Pat. zu 87 023 vorstehend.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von tstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns.* Die durch Oxydation von htalin mittels Kaliumpermanganat nach dem Verf. des Patentes Nr. 79 693 ent- nde Phtalonsäure vermag sich ähnlich der Phtals. mit alkylierten Metaamido- nolen zu Rhodamin zu kondensieren. Die Rk. erfolgt entweder beim direkten mmenschmelzen der genannten Substanzen (etwa im Verhältnis von 1 Molekül lons. zu 2 Mol. Alkyl-m-amidophenol), oder aber unter dem Einflufs der üblichen densationsmittel, wie Chlorzink, Schwefelsäure u. dgl. (Patentbl. **17**. 544. DRP. 88. 19/2. 95. — VIII. Zus.-Pat. zu 44 002. 13/11. 87.; vgl. C. **88**. 1253 u. VII. -Pat. zu 69 074; vgl. C. **93**. II. 704.)

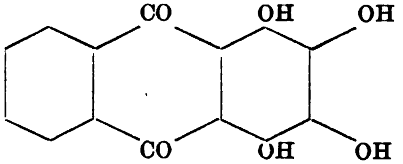
Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung beizen- nder Rhodaminfarbstoffe.* In dem Verf. der Patente Nr. 71 490 und Nr. 73 537 den die dort angewendeten Alkohole durch Pyrogallol ersetzt und das Gemisch elben mit den Rhodaminen statt mit Mineralss. mit stärker wasserentziehenden teln, insbesondere gemäfs dem Verf. des Patentes Nr. 84 656 mit Phosphoroxy-

chlorid, behandelt. (Patentbl. **17.** 470. DRP. 87 174. 16/2. 94. — II. Zus.-Pat. zu 71 490. 11/3. 92.; vgl. C. **94.** I. 128 und I. Zus.-Pat. zu 73 451; vgl. C. **94.** I. 1133.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Disazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure.* Bei weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpatentes hat sich gezeigt, dafs sich durch Vereinigung des in der Patentschrift Nr. 82 694 beschriebenen Zwischenkörpers aus Tetrazodiphenylamin und α-Amidonaphtolsulfos. mit α- oder β-Oxynaphtoës. neue und wertvolle Farbstoffe herstellen lassen, von denen derjenige aus α-Oxynaphtoës. die ungebeizte Baumwolle violettschwarz, derjenige aus β-Oxynaphtoës. blauschwarz färbt. (Patentbl. **17.** 429. DRP. 86 828. 2/9. 93. — IX. Zus.-Pat. zu 55 648. 13/10. 89.; vgl. C. **91.** II. 288 u. VIII. Zus.-Pat. zu 82 694; vgl. C. **95.** II. 1062.)

C. Deneys, St. Petersburg, *Darstellung von strontiumhaltigen Azofarbstofflacken.* Farbstofflacke für die Tapeten- und Buntpapierfabrikation werden hergestellt durch Fällung von löslichen Farbstoffen auf einen weifsen Körper, insbesondere durch Hinzufügung von gelöstem Chlorstrontium zu einer Lsg. von Azofarbstoff und Soda; das so entstehende Strontiumcarbonat reifst den Farbstoff mit sich. Die auf diese Art gebildeten Farbstofflacke sind durch gute Streichfähigkeit, weichen Ton, besonderes Feuer und durch Schönheit der Nuance ausgezeichnet. Wendet man statt Soda Glaubersalz an, so sind alle Lacke auf dem entstehenden Strontiumsulfat bedeutend blaustichiger. (Patentbl. **17.** 457. DRP. 86 970. 27/8. 95.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivate.* Auch das Anthragallol und die Rufigallussäure lassen sich leicht in höher hydroxylierte Oxyanthrachinonderivate überführen, wenn man sie nach dem Verf. des Hauptpatentes behandelt. Der aus Anthragallol erhältliche Körper ist identisch mit dem Tetraoxyanthrachinon:



(Patentbl. **17.** 457. DRP. 86 968. 7/7. 95. — V. Zus.-Pat. zu 81 481. 19/12. 93. u. IV. Zus.-Pat. zu 81 962; vgl. C. **95.** II. 855.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Alizarincyaninen aus Anthrachinonderivaten mittels Überchlorsäure.* Ein allgemeiner als Braunstein oder Arsensäure anwendbares Oxydationsmittel ist die Überchlorsäure, deren Einw. auf Anthrachinon oder seine Derivate der des mittels des elektrischen Stromes erzeugten Sauerstoffs äufserst ähnlich ist. Es entstehen direkt Alizarincyanine. (Patentbl. **17.** 457. DRP. 86 969. 21/7. 95. — XIII. Zus.-Pat. zu 62 018. 12/6. 90.; vgl. C. **92.** II. 343 und VII. Zus.-Pat. zu 74 353; vgl. C. **94.** II. 352.)

Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy, Mannheim, *Darstellung von Polyazofarbstoffen mittels m-Phenylen-, bezw. Toluylenoxaminsäure.* Die Farbstoffe, welche aus einem Diamin (Benzidin, Tolidin, Dianisidin), 1 Mol. einer Amido- oder Phenolsulfos. u. 1 Mol. m-Phenylen-, bezw. Toluylenoxamins. erhältlich sind, können durch Diazotieren der in den Oxaminss. vorhandenen freien Amidogruppe und Binden mit einem Amin oder Phenol oder deren Sulfo- oder Carbonss. in neue, wertvolle Farbstoffe übergeführt werden. Als Endkomponenten haben Verwendung gefunden: Phenol, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol, α_1-α_2-Naphtolsulfos., β-Naphtoldisulfos. R, α-Oxynaphtoës., β-Oxynaphtoës., Salicyls., o-Kresotins., Anilin und deren Sulfoss., Toluidin und deren Sulfoss., Xylidin und deren Sulfoss., m-Phenylendiamin u. deren Sulfoss., m-Toluylendiamin u. deren Sulfoss., Naphtions. Die so erhaltenen Farbstoffe färben die ungebeizte Baumwolle rot, braunrot, violett bis blauschwarz. (Patentbl. **17.** 429. DRP. 86 791. 1/9. 94.)

Schlufs der Redaktion: den 1. Sep. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 13. 23. September.

Anorganische Chemie.

A. S. Eakle, *Beiträge zur krystallographischen Kenntnis der überjodsauren und jodsauren Salze.* Bei seinen Krystallisationsverss. sammelte Vf. folgende allgemeinen Erfahrungen: Bei ll. Salzen bewirken geringe Konzentrationsunterschiede schon starke Veränderungen im Krystallhabitus. Temperaturschwankungen verursachen Ätzerscheinungen, sowie das Entstehen neuer, oft gerundeter Formen. Bei rascher Verdunstung bewirkt die Anwesenheit eines anderen Salzes in der Lsg. oft eine Vervollkommnung der entstehenden Krystalle. Reichliches salpetersaures Natrium liefs an den Krystallen von überjodsaurem Natrium statt der primären Pyramide die spitzere mit zweifacher Hauptaxe entstehen. Auch entwickelten sich in einem derartigen Gemisch fast nur linksdrehende Krystalle der letzteren Art. Zur Darst. von Ätzfiguren an sll. Krystallen empfiehlt es sich, einfach die Temperatur der sie liefernden Lsg. etwas zu erhöhen (um 3—5°).

Natriumperjodat, $NaJO_4 + 3H_2O$. Quadratisch-tetartoedrisch, optisch positiv, wie oben erwähnt in 2 Modifikationen vorhanden. a : c = 1 : 1,0942. — *Natriumperjodat*, $NaJO_4$. Krystallisiert sehr gut aus einer Lsg. bei über 30° C. Quadratisch, a : c = 1 : 1,5900. Farblose, durchsichtige, doppelendige Pyramiden. Spaltbarkeit nach (001). Optisch positiv. — *Ammoniumperjodat*, NH_4JO_4. Krystallisiert wie das vorige, aber auch aus einer Lsg., die etwas freies Ammoniak enthält. Isomorph dem vorigen, quadratisch a : c = 1 : 1,5228. Farblos, durchsichtig, optisch positiv. Unvollkommene Spaltbarkeit parallel (001). — *Ammoniumperjodat*, $(NH_4)_4J_2O_9 + 3H_2O$. Krystallisiert aus einer Lsg. von Ammoniumperjodat mit viel Ammoniak, ist nicht zu viel Ammoniak vorhanden, so entstehen oft gleichzeitig wasserfreie Krystalle. Rhomboedrisch, a : c = 1 : 1,6118. Farblos, durchsichtig. Die ersten Krystalle weisen nur Rhomboeder und Basis auf, in dem Maſse, wie der Ammoniak durch Verdunstung abnimmt, werden die Krystalle durch Vorherrschen der Basis tafelartig. Spaltbarkeit nach (111), optisch positiv, schwache Doppelbrechung. Ätzfiguren durch verd. A. oder durch Temperaturerhöhung. — *Aluminiumperjodat*, $(JO_4)_3Al.3H_2O$. Aus salpetersaurer Lsg. kleine, farblose, durchsichtige, reguläre Oktaeder. Anormale Doppelbrechung. — *Jodsaures Natrium*, $NaJO_3$. Krystallisiert bei 100° C. und langsamer Verdunstung aus seiner Lsg. Rhombisch, durchsichtig, farblos, 0,9046 : 1 : 1,2815. Tafelartig nach der Basis. Spaltbarkeit nach (100). Ziemlich starke Doppelbrechung. Isomorph mit dem Ammoniumsalz. — *Jodsaures Kalium*, KJO_3. Gröſste Krystalle bei 10° C. in W. oder essigsaurer Kalilsg. Regulär. In gewöhnlicher Temperatur bildet sich der Würfel, der bei gröſseren Wärmegraden allmählich durch das Dodekaeder verdrängt wird. — *Jodsaures Ammonium*, NH_4JO_3. Bei gewöhnlicher Temperatur bilden die Krystalle garbenähnliche Büschel, werden mit steigender Wärme besser und weisen bei 70° würfelige Form ({110} u. {001}) auf. Rhombisch. 0,9948 : 1 : 1,4335. Spaltbarkeit unvollkommen nach (100) u. (010). Starke Doppelbrechung, optisch positiv. — *Jodsaures Rubidium*, $RbJO_3$. Reguläre, kleine, undurchsichtige, weiſse Würfel. Isomorph dem KJO_3. Bei 70° C. erscheint das Dodekaeder. — *Jodsaures Silber*, $AgJO_3$. Krystallisiert aus ammoniakalischer Lösung bei ganz lang-

samer Verdunstung. Rhombisch, 0,4416 : 1 : 1,3072 (weg morphismus zum Ammoniumsalz vielleicht 0,8832 : 1 : 1, barkeit nach (001). Temperatur ohne erheblichen Einfluß farblosen, durchsichtigen, diamantglänzenden Tafeln. Ä — *Jodsaurer Kalk*, $CaJ_2O_6 + 6H_2O$. Zwei Modifikati zweite aus einer Lsg., der etwas chromsaures Calcium 0,646 52 : 1 : 0,276 82. Kurz prismatisch. Unvollkomme Starke, positive Doppelbrechung. — *Jodsaures Natrium-J* $+ 20H_2O$. Krystallisiert aus einer Lsg. von Jodnatriu schleunigung tafelförmig, sonst bei 10—20° mit prisma holter pyramidaler Zuspitzung. Hexagonal. a : c = 1 : barkeit nach (0001). Starke negative Doppelbrechung. $RbNO_3$. Quadratisch. a : c = 1 : 1,2360. Farblose, d stalle. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (111), noch Starke positive Doppelbrechung. — *Salpetersaures Al* Krystallisierte aus einer Lsg., die überjodsaures Alum 0,8925 : 1 : 1,0202. Sehr zerfließlich. Vollkommene Spalt *saures Barium*, $BaCl_2O_6 + H_2O$. Monoklin, 1,1416 : 1 vollkommene Spaltbarkeit nach (110). Starke Doppelbrech $BaMn_2O_8$. Rhombisch, 0,6214 : 1 : 1,2365. Kleine, fast blaue, vollkommen nach (001) spaltbare Krystalle. — A den Unterss. sind anzuführen: Sowohl die Jodate wie d Ammonium bilden isomorphe Mischungen, während sons von Na durch NH_4 in der Regel nicht beobachtet wird. Natriumsalzen isomorph befunden worden, da dasselbe a und die Ammoniumsalze erwiesen ist, so ist das Gleich diese und Silbersalze anzunehmen. Die Ähnlichkeit de verhältnisses des jod- und des salpetersauren Silbers ist erwiesen, indem beide Salze Mischkrystalle bilden, hierd Möglichkeit der isomorphen Vertretung von Jodsäure d Krystall. **26**. 558—88. München.)

K. Vrba, *Krystallform des Kaliumfluoplumbates 3* $3KF.HF.SnF_4$. Monokline, nadelförmige Krystalle mi 0,6223 : 1 : 0,4818, a c = 93° 19′. {110}, {010}, {111}, {11 512; Z. Krystall. **26**. 635. Ref. Groth.)

A. S. Eakle, *Krystallform des Cerchlorürs $CeCl_3$.7* 1,4419. Neben {110} vorherrschend, {101}, {011} gleich geordnet. (Vgl. Dennis u. Magee, **94**. II. 773; Z. Kr

Herm. Kunz-Krause, *Über das eventuelle Vorkomm tiger Eisen-, bezw. Manganverbindungen im aus Schwe wasserstoff.* (Vortrag, gehalten auf der 79. Jahresvers forsch. Ges.) Leitet man H_2S, aus FeS entw., in 16%ig die erhaltene gesättigte Sulfhydratlsg. mit demselben lauge und überläßt diese wss. Lsg. von Natriummonos sich nach einiger Zeit ein schwarzgrüner Nd. aus, welc enthält. Die Bildung dieses Nd. ist nicht etwa auf mitg sehr wahrscheinlich auf die Ggw. einer flüchtigen, Fe., Verb. im H_2S, deren Zus. noch unbekannt ist, zurückz weicht der im FeS enthaltene C bei der H_2S-Entw.

tetracarbonylverb., welche durch Einw. des Na_2S in die entsprechende Sulfo-lverb. umgewandelt und zuletzt als unl., vielleicht höher geschwefelte Verb. leden wird, oder es bilden sich vielleicht direkt durch die reduzierende Einw. flüchtige Sulfocarbonylverbb. Vf. stellt weitere Unterss. dieser interessanten Aussicht. (Pharm. Centr.-H. **37**. 569—72. 27/8. [Juli]. Lausanne, allgem. m. Univ.-Lab.) v. SODEN.

W. Peirce, *Über die Existenz von Selenmonoxyd.* BERZELIUS glaubte, den mlichen Geruch, den man beim Verbrennen von Selen an der Luft bemerkt, sich bildenden Monoxyd zuschreiben zu dürfen. SACC dagegen schrieb den-einem Hydrat zu, welches bei der hygroskopischen Natur des Selens fast zu entstehen Gelegenheit hätte. Diese Meinung wurde allgemein anerkannt, BRIÉ beim Erhitzen von Selen auf 180° eine konstante Gewichtszunahme, die dung von SeO entsprechen würde, konstatiert zu haben glaubte. CHABRIÉ ein Selen durch Reduktion organischer Verbb. gewonnen, und da das über die tution dieser Verbb. Gesagte mit Grund angezweifelt wurde, prüfte Vf. auch gaben über die Gewichtszunahme sorgfältig nach, indem er aus dem Dioxyd nes Material verwandte. Es stellte sich beim Erhitzen auf 180° ein Gewichts-eraus, der, wie experimentell erhärtet wurde, lediglich auf dem Verdampfen n beruhte. Spricht dieser Vers. gegen das Dasein von festem Selenmonoxyd, das gleiche der Fall mit anderen, welche die Sublimation und Kondensation hitzten und wieder abgekühlten Gemisches von Selen und Selenmonoxyd in derter Menge zeigten und so das Nichtvorhandensein gasförmigen Selenmon-erweisen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4]. **2**. 163—67. Kent. Chemical La-y.) HAZARD.

M. Eder und **E. Valenta**, *Spektralanalytische Untersuchung des Argons* Tafeln). (Denkschriften der mathem.-naturw. Klasse d. kaiserl. Akad. d. Wiss. — C. **95**. II. 1027 u. **96**. I. 635. Sep. v. Vf.) ARENDT.

Villard, *Verbindung von Argon mit Wasser.* Analog den bereits bekannten aten von Gasen verbindet Argon sich mit W. unter Bildung eines krystallini-dissociierbaren Hydrats. Zur Darst. wird Argon in Ggw. von W., welches abgekühlt ist, auf 150 Atmosphären komprimiert und ein Punkt der Röhre kühlt, bis das Wasser an diesem Punkte erstarrt. Es beginnt dann bald eine allisation, welche sich von dem abgekühlten Punkte aus verbreitet. Die an Wänden der Röhre haftende Wasserschicht verwandelt sich in farblose Krystalle, e wahrscheinlich ein *Argonhydrat* vorstellen. Die Rk. kann auch durch Zu-eines Krystalls des Hydrats, welcher bei einem vorhergehenden Vers. erhalten bewirkt werden, es bilden sich aber keine Krystalle, wenn das Argon nur in von abgekühltem W. komprimiert wird. Diese Erscheinungen beobachtet man allen Gasen, welche ein Hydrat bilden. Wie alle Gashydrate ist das Argon-at dissociierbar, bei 0° ist die Dissociationstension 105 Atmosphären, bei +8° eht sie 210 Atmosphären. — Vf. beschreibt noch eingehend die Reinigung des wandten Argons. — N und O verbinden sich unter gleichen Bedingungen mit aber bei höherem Druck. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 377—79. [17/8.*]) HESSE.

L. M. Dennis und **A. E. Spencer**, *Zirkoniumtetrajodid.* Mit Ausnahme des rajodids sind alle normalen Haloidsalze des Zr bekannt; das Fluorid, Chlorid u. mid sind krystallinische, weiße, sublimierbare feste Körper. Die Darst. des ZrJ_4 bisher weder MELLIS noch HINSBERG oder BAILEY gelungen. Zuerst ver-hten Vff., es durch Überleiten von J-Dämpfen über erhitztes Zr zu gewinnen.

Das Zr war wie folgt dargestellt worden:

$$ZrO_2 + 2Mg = Zr + 2MgO.$$

Es zeigte sich, daſs dasselbe der Hauptsache nach aus ZrO bestand und nur wenig Zr enthielt. ZrJ_4 wurde aus diesem Reduktionsprod. nicht erhalten. Nunmehr wurde versucht, reines oxydfreies Zr durch Reduktion von Kaliumfluorzirkonat mit K nach Berzelius zu gewinnen; nur wurde K durch Na ersetzt. Man erhielt auch hierbei ein Gemisch aus Zr u. ZrO, aus welchem Zr durch Abschlämmen und durch Lösen des ZrO durch verd. HCl bei 40° isoliert werden konnte. Es hinterblieb als amorphes schwarzes Pulver, das sich bei spektroskopischer Prüfung als nur durch wenig Na verunreinigt ergab. Durch Überleiten von J-Dämpfen über rotglühendes Zr im H-Strome wurde ZrJ_4 nicht erhalten, dies gelang jedoch, als die J-Dämpfe durch HJ-Dämpfe ersetzt wurden. Es entstand ein kryst. Sublimat, unl. in W., HNO_3, HCl, Königsw. u. CS_2, welches vollständig durch konz. H_2SO_4 u. partiell durch konz. HNO_3 zers. wurde unter Freiwerden von J und von einem weiſsen, in HNO_3 unl. Pulver. Dieser Rückstand war l. in konz. H_2SO_4 und wurde aus dieser Lsg. durch HNO_3 als weiſse gelatinöse M. gefällt. Das reine ZrJ_4 zeigt unter dem Mikroskop klare farblose Würfel, die nicht doppelbrechend sind. Einige Stunden im H-Strome erhitzt, wird das ZrJ_4 unter Freiwerden von J u. HJ schwarz; an der Luft erhitzt, schm. es und sublimiert. Es ist nicht hygroskopisch und zeigt eine groſse Ähnlichkeit mit dem von Deville beschriebenen ZrF_4. (J. Amer. Chem. Soc. **18.** 673—79. Aug. [9/6.] Ithaka N. Y. Cornell Univ.) Hefelmann.

H. M. Howe und **A. Sauveur**, *Studien über das Härten des Stahles.* Stahlstäbe von gleichem C-Gehalte und 7,5 mm Durchmesser wurden auf 970° erhitzt, langsam auf verschiedene zwischen den kritischen Temperaturen von 700 bis 580° C. gelegene Grade abgekühlt und in k. Salzw. abgeschreckt, um durch diese plötzliche Abkühlung die bei bestimmten Temperaturen vorhandenen Zustände festzulegen. Für die einzelnen Bestandteile des Stahles benutzten Vff. die Bezeichnungen von Osmond: *Martensite*, harte Partikelchen, welche den gehärteten Stahl zusammensetzen; *Ferrite* und *Pearlyte*, Komponenten des ungehärteten Stahles, ersteres anscheinend reines Fe, letzteres eine innige Mischung von Ferrite mit einem intensiv harten Eisencarbid (FeC_3?) *Cementite.* Im ungehärteten Stahl bilden Ferrite die Grundmasse, in welcher Pearlyte als porphyrartige Körner verteilt sind. Die im Pearlyte vorhandenen Ferrite werden zum Unterschied von den die Grundmasse bildenden segregierte genannt. Die Temperaturgrenze 700° wird mit Ar_2, 580° mit Ar_1 bezeichnet. Die mkr. Unters. von Dünnschliffen der Versuchsstäbe, sowie die physikalische Prüfung ergab folgendes. 1. Über Ar_2 gehärtet findet keine merkliche Änderung statt (d. h. der Stahl besteht ganz aus Martensiten). — 2. In den oberen Graden des Intervalles Ar_2—Ar_1 tritt bedeutende Umwandlung von Martensiten in Ferrite ein, doch keine sonstige Änderung. — 3. In den unteren Graden des Intervalles erfolgt weiterer beträchtlicher Übergang von Martensit in Ferrit bei groſser Einbuſse an Festigkeit. — 4. Nahe an Ar_1 ist nur Rückgang der Festigkeit und Härte zu bemerken. — 5. Bei Ar_1 ist die Umwandlung der Martensite in Pearlyte bedeutend, Festigkeit und Härte nehmen merklich ab bei entsprechender Zunahme der Dehnbarkeit und auffallender Änderung der Kohlenstoffmodifikation. — 6. Unter Ar_1 ist Änderung des Gefüges nicht mehr zu beobachten, die Festigkeit und Härte geht bedeutend zurück, die Dehnbarkeit wächst in gleichem Maſse, die Änderung der Kohlenstoffmodifikation ist auffallend.

Vff. diskutieren diese Erscheinungen im Zusammenhang mit den Zerreiſsungsvorgängen in den untersuchten Proben. Da dieser Abschnitt ohne die zugehörigen mikroskopischen Abbildungen nicht wiedergebbar ist, muſs auf das Original ver-

wiesen werden. (Wird fortgesetzt.) (Österr. Z. Berg-Hütt. **44.** 440—43. 22/8. Boston und South Chicago.) SCHMITZ-DUMONT.

H. v. Jüptner, *Über das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff.* Das Sättigungsvermögen des Fe für C wird bekanntermaſsen durch Mn und Cr in Fe erhöht, durch die meisten Metalloide Si, S, weniger deutlich durch P, As, Sb, Sn, Al herabgedrückt. Nach PERCY ist der maximale Gehalt an C für Eisen, welches frei von anderen Begleitstoffen, 4,63% = $Fe_{4,4}C$. Aus den von LEDEBUR (Handbuch der Eisenhüttenkunde 2. Aufl.) gefundenen Maximalkohlenstoffgehalten in Eisen von verschiedenem Mn-, bezw. Cr-Gehalt berechnet Vf. nach Abzug der dem Fe-Gehalte entsprechenden Maximalkohlenstoffmenge für Mn ein Sättigungsvermögen von 7,75% C, für Cr von 11,6% C, entsprechend $Mn_{3,2}$ C und Cr_2C. Diese Sättigungsvermögen scheinen von dem begleitenden Fe ganz oder fast ganz unabhängig zu sein. Die Herabminderung des Sättigungsvermögens durch Si, S etc. beruht scheinbar hauptsächlich auf Substitution des C im Verhältnis der Atomgewichte; ganz wird jedoch die Aufnahme von C durch diese Elemente nicht verhindert. Aus der Zus. eines zur Sättigung gekohlten Eisens 83,53% Fe; 5,17% Mn; 10,19% P; 1,11% C; 0,00% Si berechnet sich dem Fe und Mn entsprechend ein theoretischer Gehalt von 4,47% C. Es würden also durch 10,19% P 3,36% C verdrängt worden sein = 1 P auf 0,85 C. Der über das Atomverhältnis 1 P : 1 C hinausgehende Betrag an P könnte als Mn- und Fe-Phosphid ausgeschieden sein. Als beste Erklärung für diese Verhältnisse erachtet Vf. das von E. DONATH vermutete Auftreten ringförmiger Verbb. im Fe, welche in Erweiterung von DONATH's für C gemachten Hypothese, auch Si, S, P etc. enthalten würden. (Österr. Z. Berg-Hütt. **44.** 447 bis 449. 22/8.) SCHMITZ-DUMONT.

J. S. Maclaurin, *Doppelsulfide von Gold und anderen Metallen, oder die Einwirkung von Schwefel bei Rotglut auf Gold, das mit anderen Metallen legiert ist.* Es wurde durch Legierungen von Silber und Gold, die unter einer Boraxdecke geschmolzen wurden, Schwefeldampf geleitet, und die Sulfide wurden von den unveränderten Metallen und dem Borax nach dem Erkalten abgelöst. Der Schwefelgehalt der Sulfidschicht entsprach immer einer Mischung der Verbb. Ag_2S und Au_2S. Ein konstantes Mischungsverhältnis zwischen diesen Verbb. war nicht zu beobachten. Gemische derselben Verbb. wurden auch durch Erhitzen von Streifen aus Gold-Silberlegierungen im Schwefeldampfe beim K. des Schwefels dargestellt. Immer entsprach der Schwefelgehalt genau dem für ein Gemisch von Ag_2S mit wechselnden Mengen Au_2S berechneten. Wenn aber die Legierung mehr als 64,645% Gold enthielt, wurde auch bei sehr oft wiederholter Erhitzung im Schwefeldampfe nicht die den Formeln $Ag_2S + xAu_2S$ entsprechende Menge Schwefel aufgenommen. Es spricht dies dafür, daſs sich eine Verb. der Formel $Ag_2S.Au_2S$ bildet, die mit überschüssigem Ag_2S, nicht aber mit überschüssigem Au_2S mischbar ist.

Beim Erhitzen von Legierungen von Gold u. Blei mit Schwefel bis zum konstanten Gewicht wurden Gemische der Verbb. PbS und Au_2S erhalten. Eisen und Gold gaben beim Erhitzen im Schwefeldampfe zunächst ein Gemisch der Verbb. Au_2S und FeS; bei weiterer Erhitzung mit Schwefel wurde noch mehr Schwefel aufgenommen, ohne daſs die Zus. den Gemischen $Au_2S + xFeS_2$ entsprach. Aus Kupfer u. Gold wurden beim Erhitzen im Schwefeldampf Gemische von Au_2S mit Cu_2S erhalten. (J. Chem. Soc. London **69.** 1269—76. Auckland. New-Zealand. Univ. College.) BODLÄNDER.

J. S. Maclaurin, *Die relativen Gewichte der aus Legierungen von Gold und Silber durch Cyankaliumlösungen aufgelösten Metalle.* Als Legierungen mit 20, 50 u. 80% Gold mit 0,5%iger Cyankaliumlsgg. gleich lange behandelt wurden, nahmen

die Legg. die beiden Metalle in denselben Verhältnissen
Legierungen gemischt waren. Früher (**95**. I. 628) hatte der
man gleich große Oberflächen Gold oder Silber der Behandl
gleich lange unterwirft, die Mengen der gel. Metalle im Ver
stehen. In den Legierungen stehen die der Cyankaliuml
Gold und Silber im umgekehrten Verhältnis ihrer D. Da
Gold u. Silber nahe gleich sind, folgt, daß die Metalle aus
Verhältnissen gel. werden müssen, in denen sie darin geme
London **69**. 1276—77. Auckland. New-Zealand. Univ. Colle

Organische Chemie.

A. G. Högbom, *Krystallform des (1)-Parasulfopher*
$C_{11}H_{12}N_2SO_3 + H_2O$. Rhombisch-hemimorph, 0,5558 : 1
oben {101}, unten eine stark gerundete, spitze Pyramide, n
der Richtung ihrer Kanten {321}. Spaltbarkeit nach {110}.
94. I. 954; Z. Krystall. **26**. 604. Ref. GROTH.)

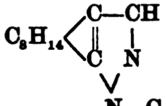
W. Lossen, *Über das Auftreten polymorpher Modifika*
derivaten. Vf. hat früher (Z. Krystall. **1**. 627) nachgewiesen
aminderivate mehrere, physikalisch isomere Modifikationen
Untersuchung gilt der Ermittelung der Klassen von Deriv
scheinung auftritt, und wurde im Laboratorium des Vf's.
kanten ausgeführt. — *p-Tolhydroxamsäure*, $CH_3.C_6H_4.C(N$
stallisiert aus A. Rhombisch, 0,9325 : 1 : ? {001}, {100}, {0
chen nach (001). Positive Doppelbrechung. — *Benzhydr*
$C(N.OCH_3).OH$, F. 62°. Krystallisiert aus Ä. und PAe.
{010}, {110}, {001}. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (001
brechung. — *p-Tolhydroxamsaures Äthyl*, $CH_3.C_6H_4.C(N.OC$
stallisiert aus Ä. mit wenig PAe. Rhombisch, 0,5642 : 1 : 0,
{010}, {011} und {001}. Positive Doppelbrechung. — *Ani*
$CH_3O.C_6H_4.C(N.OC_7H_7).OH$. F. 113°. Krystallisiert aus
0,8231, ac = 94° 50′. {100}, {110}, {011}, {111}, nach c verlä
brechung. — *β-Äthyl-p-tolhydroxamsäure*, $CH_3.C_6H_4.C(N.O$
stallisiert aus Ä.-PAe. Triklin, 0,797 : 1 : 0,459, bc = 93°
88° 56′. {100}, {010}, {1$\bar{2}$0}, {011}, {0$\bar{1}$1}, {11$\bar{1}$}. Tafelförmig
tisch nach c. Positive Doppelbrechung. — *β-Äthylanishyd*
$C(N.OH).OC_2H_5$. F. 97°. Krystallisiert aus Ä.-PAe. Mon
ac = 107° 32½′. {001}, {$\bar{1}$01}, {130}, {100}. Nadelförmig
tolhydroxamsäure, $C_7H_7.C(N.O.CO.C_7H_7).OH$. F. 167°. K
noklin 1,3554 : 1 : 3,1580, ac = 92° 6½′. {111}, {$\bar{1}$11}, {001
Manchmal tafelförmig nach (001), sonst bei gleich großen
bination des Schwefels ähnlich. Negative Doppelbrechung.
säure, $C_6H_5.C(N.O.CO.C_7H_7).OH$. F. 155°. Krystallisiert a
1 : 2,2083, ac = 114° 35′. {100}, {001}, {010}, {101}, {120}, {
— *α-Dibenzhydroxamsaures Methyl*, $C_6H_5.C(N.O.CO.C_6H_5)C$
stallisiert aus Ä.-PAe. Rhombisch, 0,9713 : 1 : ? Prismen
flächen. — *α-Dibenzhydroxamsaures Propyl*, $C_6H_5.C(N.O.C$
Rhombische Nadeln {110}, {010}. — *α-Di-p-tolhydroxamsaur*
$C_7H_7).OC_2H_5$. F. 78°. Krystallisiert aus Ä. Triklin, 0,90
52′, ac = 101° 1½′, ab = 110° 10′. {100}, {010}, {001}, {1

desselben. F. 54°. Krystallisiert aus PAe. Monokline, nach b ge-
sechsseitige Tafeln (001). — *α-Benz-p-tolhydroxamsaures Äthyl*,
C₇H₇).OC₂H₅. F. 114,5°. Krystallisiert aus Ä. Triklin, 0,8494 : 1 :
° 23½′, ac = 101° 35′, ab = 119° 3′. {100}, {010}, {001}, {1̄1̄1}, {12̄0},
difikation desselben. F. 70°. Krystallisiert aus Ä.-PAe. Monoklin,
1, ac = 95° 24½′. Dicktafelig, {001}, {110}, untergeordnet: {111},
α-Benz-p-tolhydroxamsaures Methyl, $C_6H_5.C(NO.CO.C_7H_7)OCH_3$. F.
isiert aus Ä. mit wenig PAe. Triklin, 0,8006 : 1 : 1,0757, bc = 86°
0′, ab = 120° 19²/₃′. {001} (vorherrschend), {010}, {100}, {1̄1̄1}, {12̄2̄}.
n desselben. F. 65°. Krystallisiert aus Ä.-PAe. Triklin, 1,4907 :
25′, ac = 113° 50′, ab = 96° 23′. {100}, {001}, {010}, {11̄0}, {110}. —
xamsaures Äthyl, $C_7H_7.C(NO.CO.C_6H_5).OC_2H_5$. F. 62°. Krystalli-
. Monoklin, 1,3040 : 1 : ?, ac = 111° 37′. {001}, {010}, {110} mit
Positive Doppelbrechung. — β-Modifikation desselben. F. 52°.
s Ä. mit viel PAe. Monoklin, 1,0766 : 1 : 1,8364, ac = 96° 10′.
, {230} nach b verlängert. Negative Doppelbrechung. — *α-Dianis-
Äthyl*, $C_7H_7O.C(NO.CO.C_7H_7O)O.C_2H_5$. F. 94°. Krystallisiert aus
nd PAe. Rhombisch, 0,8820 : 1 : 0,3970. Prismen {110} mit {111},
10}, {100} und selten {211}. Sehr starke positive Doppelbrechung. —
esselben. F. 77°. Krystallisiert aus Ä.-PAe. Triklin, 0,5971 : 1 :
9° 4′, ac = 100° 42½′, ab = 128° 45′. {001}, {100}, {010}, {1̄11},
ishydroxamsaures Methyl, $C_7H_7O.C(N.O.CO.C_7H_7O).OCH_3$, F. 50 bis
rt aus A. Wahrscheinlich rhombisch. Dünne Blättchen. — *α-Anis-
ures Äthyl*, $C_7H_7O.C(N.O.CO.C_6H_5).O.C_2H_5$. F. 79°. Triklin, a : c =
109° 29′, ac = 124° 14′, ab = 62° 23½′, {001}, {010}, {100}, {101̄}
Flächen. Verlängert nach α. — β-Modifikation desselben. F. 51°.
s Ä.-PAe. Monoklin, 0,6009 : 1 : 0,3302, ac = 90° 52½′, {100}, {110},
1̄}, {221̄}, {021}. Negative Doppelbrechung. — *α-Anisbenzhydroxam-
$_7H_7O.C(N.O.CO.C_6H_5).OCH_3$. F. 96°. Krystallisiert aus PAe. Mo-
1 : 0,8644, ac = 94° 6′. Dünne Tafeln nach {100} mit {110}, {010},
keit nach (010). — *p-Toläthyltolhydroxylamin*, $C_7H_7.C(N.OC_2H_5).O$.
5°. Krystallisiert aus Ä.-PAe. Rhombisch, 0,6805 : 1 : 0,7604. Kleine
Prismen {110} mit {011}. — *γ-Tribenzhydroxylamin*, $C_6H_5.C(N.O.CO$.
. F. 112°. Krystallisiert aus Ä. Monoklin, 0,9366 : 1 : 1,4855, ac
}, {001}, untergeordnet: {101̄}, {212̄}, {112̄}, {012}, {120}. — *α-Dibenz-p-
$C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_5)O.CO.C_7H_7$. F. 131,5°. Krystallisiert aus A.
7 : 1 : 1,1326, ac = 98° 23½′. {001}, {100}, {010}, {110}, {111}, {111̄},
nach b. — *Benzenylamidoximmethyläther*, $C_6H_5.C(N.OCH_3).NH_2$. F.
ert aus Ä.-PAe. Monoklin, 2,717 : 1 : 2,116, ac = 121° 52′. {001},
}. Nach {001} vollkommene Spaltbarkeit. — *Benzenylamidoximpro-
C(N.O.C_3H_7).NH_2$. F. 27°. Krystallisiert aus Ä.-PAe. Monoklin.
} nach {010} tafelförmig oder nach a verlängert. — *p-Tolenylamid-
$C_7H_7.C(N.OC_2H_5).NH_2$. F. 61,5°. Krystallisiert aus Ä.-PAe. Mo-
: 0,272, ac = 111°. Tafeln nach (010) mit den Randflächen {110},
mmene Spaltbarkeit nach (010). Positive Doppelbrechung. — *p-To-
ethyläther*, $C_7H_7.C(N.OCH_3)NH_2$. F. 85°. Krystallisiert aus verd.
Lange sechsseitige Prismen {110}, {100} ohne Endflächen. Vollkom-
it nach (100). — *Anisenylamidoximäthyläther*, $C_7H_7O.C(N.OC_2H_5)NH_2$.
llisiert aus Ä.-PAe. Monoklin, 0,8080 : 1 : 0,9357, ac = 93° 51′. —
allographisch bestimmten Alkylhydroxamsäuren sind nach diesen und
s. fünf dimorph; die zwölf Dihydroxamsäureäther sind sämtlich poly-
t krystallisierten Hydroxylaminen sind sieben polymorph, während

die Hydroxamsäure, deren A. und die Dihydroxams. niemal
Hiernach mufs die Erscheinung mit der chemischen Struktu
hängen, ja, es können die Verschiedenheiten der Modifikatio
Struktur des Moleküls zu erklären sein. Zwischen chemisch
Modifikationen liefsen sich auch mehrfach nahe Beziehungen
weisen. (Vgl. **94**. II. 858; Z. Krystall. **26**. 604—13. Ref. G

A. Arzruni, A. Schmelcher und **R. de Neufville**, *Kr
suchung einiger Oxymethylencampherderivate. Oxymethyl*
Formel I., F. 124—125°. Krystallisiert aus Ä. Monoklin, 1
115° 43′. {100}, {001}, {010}, {110}, {210}, {$\bar{2}$01}, {012}, {$\bar{1}$11},
(001) oder prismatisch nach c, auch tafelförmig nach (110)
hemimorphe Ausbildung. — *Oxymethylencamphermethylanili*

I.



II.

$(C_{10}H_{14}O)\!=\!CH-N\!<^{CH_3}_{C_6H_5}$

Krystallisiert aus Chlf.-Lg. Rhombisch, 0,7920 : 1 : 0,7535.
{101}. — *Oxymethylencampheranhydrid*, Formel III, F. 188—
Methylalkohol. Monoklin, 1,9105 : 1 : 1,8011, ac = 96° 53$^1/_2$
Krystalle, dicktafelig nach (100) oder (001) bis kurzprismatis
nicht immer vorhanden und stets sehr schmal, (1$\bar{1}$1) und
methylencampher-α-benzoat, $(C_{10}H_{14}O)\!=\!CH-O-CO-C_6H_5$.
rechtsdrehend. Krystallisiert aus Lg. Rhombisch, 0,5767 :
Tafeln (001) mit sehr ungleich entwickelten Flächen von {11
mene Spaltbarkeit nach (100). — *Oxymethylencampher-β-benzo*
rechts als die isomere α-Verb. F. 91—92°. Krystallisiert au
1 : 0,9946, ac = 111° 9′. Meist nach a prismatisch mit (011)
(100) tafelig mit grofsem {$\bar{1}$11}. Beobachtet {001}, {101}, {
{$\bar{1}$11}. (Vergl. Bishop, Claisen und Sinclair **94**. II. 68
bis 615. Referent Groth.)

O. Luedecke, *Krystallform der Pulvinsäure.* Die aus
enthalten 1 Mol. A. und sind daher $C_{18}H_{12}O_5 + C_2H_6O$.
{010}, {121}. Die Krystalle wurden von Linck (Z. Krystall.
beschrieben, worauf bereits Ramsay (Z. Krystall. **15**. 405) a
neuen Beobachtungen der Spaltbarkeit, optischen Eigenscha
denen Linck's in befriedigender Übereinstimmung. (Vergl.
Z. Krystall. **26**. 615. Ref. Groth.)

H. Lenk, *Krystallform der γ-Methyläthylbromparakonsä*
bis 161°. Krystallisiert aus Chlf. Monoklin, 1,8275 : 1 :
{001}, {110}, untergeordnet: {101}, {100}, {010}, {$\bar{2}$23}. (Vgl. S
Krystall. **26**. 616.)

H. Traube, *Krystallform des Vellosins*, $C_{23}H_{28}N_2O_4$. F.
A. Rhombisch-hemiëdrisch, in Lsg. rechtsdrehend. 0,9703 :
{101}, {011}, {1$\bar{1}$1}, {210}. Nach (010) unvollkommene Spaltb
brechung. (Vgl. Freund u. Fauvet, **95**. I. 58.) (Z. Krystal

. **Feurer**, **E. Stuber**, **A. Burwell**, **F. Scherer** und **H. Glaubitz**, *erer Dibromvaleriansäuren. α-β-Dibromvaleriansäure*, $CH_3—CH_2—$ OOH. F. 55—56°. Krystallisiert aus PAe. Monoklin, 1,2016 : 1 : 12'. Kleine Prismen {110} mit {011}. Keine Spaltbarkeit. *γ-δ-Di-*, $CH_2Br—CHBr—CH_2—CH_2—COOH$. F. 58°. Krystallisiert aus ff. Monoklin, 5,5159 : 1 : ?, ac = 102° 50'. Tafelförmig nach {100}, , {110}, meist Zwillinge nach {100}. Spaltbarkeit nicht beobachtet. *oheptylsäure*, $(CH_3)_2=CH—CH_2—CHBr—CHBr—COOH$. F. 116 lisiert aus Schwefelkohlenstoff. Monoklin, 0,732 : 1 : 0,641, ac =)1}, {110}, {11$\bar{1}$}. Sehr spröde, Bruch muschelig. — *Oxyisoheptolakton*, —CH(OH)—CH_2 ——————CO, F. 112°. Krystallisiert aus W. u. Ä. Monoklin, , ac = 101° 57'. {100}, {110}, {001}, {101}. Meist tafelig nach {100}, kommen spaltbar. — *Phenyl-α-β-pentensäure*, $C_6H_5—CH_2—CH_2—$ [, F. 104°. Krystallisiert aus Ä. Rhombisch, 0,5863 : 1 : 0,2675. , {011}, {111}. Nach c prismatisch. Nach (100) vollkommen spalt- *γ-dibromvaleriansäure*, $C_6H_5—CH_2—CHBr—CHBr—CH_2—COOH$. rystallisiert aus Chlf.-Lg. Triklin, 1,538 : 1 : 2,4158; bc = 77° 27', b = 120° 38'. Dünne Tafeln nach {001} mit den Randflächen {010}, 3.0.25} (die letzten beiden vielleicht {504}, {203}). Spaltbarkeit nach , nach (100) u. (010) unvollkommen. — *Phenyldibromvaleriansäure* säuredihydrobromid), isomer der vorigen. F. 114° (nach dem Schm. rt aus Chlf. oder Schwefelkohlenstoff. Monoklin, 2,0548 : 1 : 1,2052, Nach b verlängerte Krystalle mit {001}, {100}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{21}$.0.10} (wohl h (001) vollkommene Spaltbarkeit. (Vergl. Fittig, **95**. I. 265). (Z. —19. Ref. Groth.) Hazard.

Krystallform des Cholestendibromids (Hydrocholesterylendibromid, $C_{27}H_{46}Br_2$. *α*-Modifikation. F. 141—142°. Krystallisiert aus ı, 0,5456 : 1 : 0,5343. {110}, {120}, {010}, {011}. Prismatisch nach c nach {010} mit gleich grofsen {110}, {011}. Ziemlich vollkommene (001) und (010). Positive Doppelbrechung. — *β*-Modifikation. her. Lsg. mit A. gefällt. Dünne Blättchen mit zwei zu einander ungsebenen. Als Schlagfigur entstehen aufser diesen noch diago- l. Mauthner und Suida, **94**. I. 911). (Z. Krystall. **26**. 619. Ref. Hazard.

Krystallbestimmung einiger neuer organischer Verbindungen. 1. *Pi-* $C_5H_4NCONH_2$. Dargestellt von H. Meyer. F. 103,5°. Krystalli- noklin, 1,1612 : 1 : 0,7450, ac = 101° 10'. Tafelförmig nach {001} en {110} und {10$\bar{1}$}. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach {10$\bar{1}$} ive Doppelbrechung. — 2. *Jodäthylpikolinsäureäthylester*, C_5H_4.NJ. Dargestellt von H. Meyer. F. 104—105°. Krystallisiert aus A.)17 : 1 : 1,2815. Tafelförmig nach {001}, daneben {102}, {110}. — *ıloridchloroplatinat*, $2C_5H_5NClC_2H_5 + PtCl_2$. Dargestellt von H. °. Krystallisiert aus W. Rhombisch, 0,9896 : 1 : 1,3977. Dünne l} mit {111}, {010}, {012}, {100}. Spaltbarkeit nach (010) und (100). brechung. — 4. *α-Amidopyridinchloroplatinat*, $2(C_5H_6N_2.HCl).PtCl_4$. lt von H. Meyer. Krystalliert aus wss. HCl. Triklin, 1,7853 : 1 : 4° 29$^1/_2$', ac = 94° 30', ab = 110° 24$^1/_2$'. Vorherrschend {001}, da- } und {110}. Bräunlichgelb, nicht merklich dichroitisch. — 5. *Meso-* CN—CH.OH—CH.OH—CN. Dargestellt von Pollak. F. 131°.

Krystallisiert aus Ä. Monoklin, 0,8627 : 1 : 1,4782, ac = 90° 49½′. {001}, {111}, {11̄1}, {112}, {112̄}, {012}, {023}, {310}. Möglicherweise optisch-aktiv, sowie triklin. Positive Doppelbrechung. — 6. *Bromlakton der α-Oxy-β-propyliden-n-buttersäure*, $C_7H_{10}O_2Br$. Dargestellt von Johanni. F. 82—83°. Krystallisiert aus Chlf. u. Ä. Monoklin, 1,1695 : 1 : 1,4731, ac = 104° 50′. Tafeln nach {001} mit den Randflächen {111}, {110}, {11̄1} (aus Ä.), resp. {111}, {110}, {023}, {011} (aus Chlf.). — 7. *Dibromid der α-Oxy-β-propyliden-n-buttersäure*, $C_7H_{12}O_3Br_2$. Dargestellt von Johanni. F. 124 bis 125°. Krystallisiert aus Chlf. Triklin, 0,7286 : 1 : 0,5638. bc = 102° 4′, ac = 93° 14′, ab = 91° 5′. {110}, {11̄0}, {101}, {101̄}. Spaltbarkeit nach {110} und {001}. — 8. *Amid der α-Oxy-β-propyliden-n-buttersäure*, $C_7H_{11}O_2NH_2$. Dargestellt von Johanni. Krystallisiert aus A.-Ä. Triklin (?). Dünne Tafeln mit unvollkommenen Randflächen. — 9. *α-Oxy-β-propyliden-n-buttersaures Barium*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + 3H_2O$. Dargestellt von Johanni. Rhombisch, 0,9100 : 1 : 0,9711. Dünne, nach b verlängerte Tafeln mit {001}, {401}, {110}, {122}, {121}, {241}. — 10. *Tetramethylbrasilin*, $C_{16}H_{10}O_5 \cdot (CH_3)_4$. Dargestellt von Herzig. F. 137—138°. Krystallisiert aus A. Monoklin, 0,9392 : 1 : 0,9782, ac = 90° 23½′. Dünne Tafeln nach {001} mit {110}, {901}, {116}, {1̄11}, {1̄00}. Hemiëdrisch. (Vgl. **94**. I. 1075.) (Z. Krystall. **26**. 619—23. Ref. Groth.) Hazard.

J. **Blumrich**, *Krystallform des Acetylscoparins*. F. 255°. Monoklin-hemimorph, 1,3454 : 1 : 0,8738, ac = 102° 1′ (im Original sind die Werte der Axen a und c verwechselt). {100}, {101̄}, {001}, {110}, {011}, sehr ähnlich wie beim Rohrzucker. Keine deutliche Spaltbarkeit. Positive Doppelbrechung. (Vgl. Goldschmidt u. Hemmelmayr, **94**. II. 290 u. Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **103**. [IIb.] 228.) (Z. Krystall. **26**. 623—24. Ref. Groth.) Hazard.

H. **Graber**, *Krystallform der Abietinsäure*, $C_{19}H_{28}O_2$. F. 153—154°. Krystallisiert aus A. Monoklin-hemimorph, 1,1866 : 1 : 0,9899, ac = 112° 19′. Dreiseitige Tafeln {100}, links begrenzt von {11̄0}, rechts von {11̄1}, untergeordnet {001}. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (001) u. (100). Negative Doppelbrechung. (Vgl. Mach, **95**. I. 431.) (Z. Krystall. **26**. 624. Ref. Groth.) Hazard.

P. **Heberdey**, *Krystallmessungen*. *Trimethylcolchidimethynsäuremethylesterjodmethylat*, $C_{15}(OCH_3)_3.N(CH_3)_2.CH_3J.COOCH_3$. Dargestellt von Zeisel. Rhombisch, 2,5252 : 1 : 1,3009. Rektangulär tafelförmige Krystalle. — *β-Hemipinpropylestersäure*, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)(COOC_3H_7)$. Dargestellt von Wegscheider. F. 112°. Triklin, 0,4516 : 1 : 0,3636, bc = 77° 4′, ac = 104° 9′, ab = 88° 0′. {010}, {110}, {11̄0}, {001}, {111̄}, {11̄1̄}. Vollkommene Spaltbarkeit nach (001). (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **103**. [1.] 604. 1894. [Wien]; Z. Krystall. **26**. 624—25. Ref. Groth.) Hazard.

E. **Dralle**, *Krystallform einiger organischer Verbindungen*. *Acetylacetonamidoguanidinnitrat*, $C_7N_8H_{16}.2HNO_3$. F. 198°. Rhombisch, 0,9771 : 1 : 0,5262. Prismen {010}, {110}, {210}, {100}, mit den Endflächen {011}, {201}. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (001) und (010). — *3-5-Dimethylpyrazol-1-carbonamidinnitrat*, $C_6N_4H_{10} \cdot HNO_3$. F. 168°. Monoklin, 2,2873 : 1 : 2,4752, ac = 110° 42′. {101̄}, {001} vorherrschend, am Ende {010}, {110}, zuweilen sehr schmal. (Aus: Über Kondensationsprodd. aus Amidoguanidin mit Aldehyden etc. Inaug.-Diss. München 1894; Z. Krystall. **26**. 625—26. Ref. Groth.) Hazard.

H. **Traube**, *Krystallform des Borneols u. Isoborneols*, $C_{10}H_{18}O$. Es krystallisieren aus PAe.: *Borneol*, F. 204°. Hexagonal, a : c = 1 : 2,83. Dünne, sehr biegsame Tafeln nach {0001} mit {101̄0} und zuweilen {101̄1}. Schwache, negative Doppelbrechung. — *Isoborneol*, F. 212°. Hexagonal, a : c = 1 : 1,41 (c = ½ c des Borneols). Sprödere, dünne Tafeln {0001} mit den oft unvollständigen Flächen von {101̄1}. Deut-

liche, positive Doppelbrechung. (Vgl. BERTRAM u. WALBAUM, **94.** I. 384.) (Z. Krystall. **26.** 626. Ref. GROTH.) HAZARD.

N. Kurnakow und **A. A. Müller**, *Krystallform von Thiocarbamidmetallsalzen. Thioharnstoffplatinchlorür*, $PtCl_2.4CSN_2H_4$, anscheinend hexagonale Prismen mit Basis und untergeordneten Pyramidenflächen, optisch-zweiaxig. — *Thioharnstoffplatinnitrat*, $Pt(NO_3)_2.CSN_2H_4$. Krystallisiert aus Wasser. Monoklin, 0,9770 : 1 : 0,6918, ac = 94° 47′. Kombination der reinen, gelben, dicktafeligen Krystalle: {10$\bar{1}$}, {110}, {101}, {010}; der aus Lsgg. mit den Zersetzungsprodd. erhaltenen, rot gefärbten, prismatischen Krystalle {110}, {010}, {011}, {10$\bar{1}$}. Spaltbarkeit nach (010) ziemlich deutlich. — *Thioharnstoffpalladiumchlorür*, $PdCl_2.4CSN_2H_4$. Hellrote, rhombische Krystalle aus W. 0,8571 : 1 : 0,5463. {210}, {100}, {010}, {011}, {111}, {101}. (Vgl. **95.** I. 203.) (Z. Krystall. **26.** 626—27. Ref. GROTH.) HAZARD.

L. Brugnatelli, *Krystallform des Kaliumisocyanates.* Dargestellt von R. OTTO. Krystallisiert aus W. Tetragonal, a : c = 1 : 0,5766. Tafelförmige Kombination. {001}, {111}. Starke negative Doppelbrechung. Keine Spaltbarkeit beobachtet. Isomorph mit Thalliumsulfocyanat. (Vgl. **94.** I. 895.) (Z. Krystall. **26.** 628. Ref. GROTH.) HAZARD.

K. v. Haushofer, *Krystallform des Hexahydrocarbostyrils*, $C_6H_{10}<^{CH_2—CH_2}_{NH—CO}$. Krystallisiert aus W. Monoklin, 1,3178 : 1 : 0,9953, ac = 106° 26′. {100}, {110}, {101}, {10$\bar{1}$}. Häufig Zwillinge nach (100) mit rhombischem Habitus. (Vgl. E. BAMBERGER und S. WILLIAMSON, **94.** II. 212.) (Z. Krystall. **26.** 630—31. Ref. GROTH.) HAZARD.

R. von Kraatz, *Krystallform einiger organischer Verbindungen.* 1. *α-Äthylpiperylalkingoldchlorid*, $NC_5H_{10}.CHOH.CH_2.CH_3.AuCl_4$. F. 138—139°. Monokline, gelbe Prismen. — 2. *Conhydringoldchlorid*, isomer mit dem vorigen. F. 133—134°. Rhombisch, 0,6806 : 1 : 0,7310. {110}, {011}, {100}. Dasselbe aus natürlichem Pseudoconhydrin, welches nach O. LEHMANN mehrere physikalisch-isomere Modifikationen besitzt. 0,6839 : 1 : 0,7357. {110}, {011}, {120}, {021}. (Vgl. ENGLER u. BAUER, **94.** II. 241.) (Z. Krystall. **26.** 531. Ref. GROTH.) HAZARD.

W. Müller und **J. Friedländer**, *Krystallform des Rechtsconiingoldchlorids*, $C_8H_{17}NHCl.AuCl_3$. Dargestellt von R. WOLFFENSTEIN. F. 220°. Rhombisch, 0,3822 : 1 : 1,2221. Goldgelbe, rektanguläre Tafeln {010} mit {110}, {011}, {013}. (Vgl. **94.** II. 764.) (Z. Krystall. **26.** 631. Ref. GROTH.) HAZARD.

William Jackson Pope, *Polymorphie als eine Erklärung der thermochemischen Eigentümlichkeiten von Chloral- und Bromalhydrat.* BERTHELOT fand, dafs Chloralhydrat unmittelbar nach dem Erstarren aus dem Schmelzflufs eine höhere Verbrennungswärme besitzt, als nach längerer Aufbewahrung im festen Zustande, und eine analoge Beobachtung machte BRUNER am Bromalhydrat. Der Vf. fand bei mkr. Unters., dafs Chloralhydrat nach dem Schmelzen in einaxigen Nadeln krystallisiert, die nach einigen Stunden sich allmählich in monokline Tafeln verwandeln. Der Umwandlungsprozefs ist nach 6—8 Tagen vollendet. Da eine solche Umwandlung immer unter Wärmeentw. vor sich geht, mufs die Verbrennungswärme der monoklinen Substanz kleiner sein, als die der einaxigen zuerst entstehenden Krystalle. Beim Bromalhydrat ist die Umwandlung nicht so gut zu verfolgen; doch scheint auch hier das photographische Bild eine solche Umlagerung anzudeuten. Thymol u. Menthol, die zuerst aus dem Schmelzflufs breiig erstarren u. erst allmählich erhärten, zeigen nach BRUNER unmittelbar nach der Erstarrung keine anderen Verbrennungswärmen, als nach längerer Zeit. Beim Thymol wurde auch krystallographisch keine

Umlagerung beobachtet. Menthol krystallisiert aus dem Schmelzflufs in radial geordneten Nadeln, die nach einigen Minuten in ein Aggregat feinster Nädelchen übergehen. Dieser Übergang erfolgt so rasch, dafs er kalorimetrisch nicht verfolgt werden kann. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74**. 95—96. 21/8.) BODLÄNDER.

J. H. **Long**, *Über die Inversion von Zucker durch Salze. II.* Jüngst (**96**. I. 692) hatte Vf. gezeigt, dafs eine Reihe sogen. Neutralsalze Rohrzuckerlsgg. gegenüber die Rolle schwacher Mineralsäuren spielen. Salze der Schwermetalle im allgemeinen haben ein Inversionsvermögen für Zuckerlsgg. und wirken in einigen Fällen, zumal bei erhöhter Temperatur, sehr schnell. Das Inversionsvermögen von Nitratlsgg., welche WALKER u. ASTON untersucht haben, beruht auf der Hydrolyse fraglicher Salze, wobei sich in allen Fällen H bildet, der wahrscheinlich als aktives katalytisches Agens wirkt. Während Vf. bei seinen oben erwähnten Verss. 50%ige Sirupe verwendete, benutzte er diesmal stets 20%ige Lsgg., welche auch noch erheblich stärker sind, als die sonst zu Inversionsverss. gebrauchten Zuckerlsgg. Ferrosalze bedürfen relativ konz. Zuckerlsgg., um den Zucker klar gel. zu erhalten. Die Temperatur der Thermostaten lag genau bei 85°. Die Rk. zwischen Zucker u. Salz ist wahrscheinlich in den meisten Fällen analog derjenigen zwischen Zucker und schwachen SS., u. der Inversionsgrad wird daher durch dieselbe Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(A-X)$$

ausgedrückt. Durch Integrieren dieser Gleichung für t und $x = O$ gelangt man zu der bekannten Formel:

$$k = \frac{i}{t} \text{ nat log } \frac{A}{A-X},$$

wobei A den Zuckergehalt bei Beginn der Inversion, x das Invertierte zu einer betrachteten Zeit t u. k den Inversionskoeffizienten bedeutet. Der Gang der Inversion wurde durch das Polaristrobometer verfolgt. Bei Kalialaun blieb der Inversionskoeffizient konstant, bei $FeSO_4$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, $ZnSO_4$, $CdCl_2$ nahm er langsam zu, bei $MnSO_4$, $MnCl_2$ und $Pb(NO_3)_2$ schnell zu, bei $FeCl_2$, $FeBr_2$ und FeJ_2 dagegen schnell ab. Bei den drei letztgenannten Salzen trat die starke Abnahme von k bei Beginn des Erhitzens auf, k wurde später fast konstant und schien am Schlusse wieder wenig zu steigen. Dies Verhalten scheint auf eine Beständigkeit dieser Salze in wss. oder schwachem Zuckerlsgg. hinzudeuten. Zuerst tritt Trübung ein unter Abspaltung geringer Mengen von Basis und S., woraus sich die erhöhte Inversionsgeschwindigkeit erklärt, später bleiben die Lsgg. klar und die normale Hydrolyse bleibt bestehen. Bei $FeSO_4$ verschwindet die Trübung nicht. $MnCl_2$-, $CdCl_2$- und $Pb(NO_3)_2$-Lsg. bleiben während der ganzen Dauer der Rk. klar, aber die Färbung des $MnCl_2$ verschwindet fast ganz und erscheint erst beim Abkühlen wieder, woraus zu schliefsen ist, dafs die Mn-Verb. zersetzt wird, und daraus notwendig eine Änderung im Dissociationsgrade des Salzes folgt. Die meisten untersuchten Salze verbinden sich mit Zucker, woher die Trübungen stammen. Die optischen Eigenschaften der Metallverbb. der Saccharose, Dextrose und Lävulose sind noch zu wenig untersucht, es steht jedoch fest, dafs dieselben die Rotation der Zuckerlsgg. beeinflussen.

	K.	Hydrolysiertes Salz in Prozenten
$Pb(NO_3)_2$	0,00 244	0,096
$MnCl_2$	0,00 095	0,035
$MnSO_4$	0,00 052	0,020
$FeSO_4$	0,00 085	0,033

	K.	Hydrolysiertes Salz in Prozenten
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	0,00 068	0,026
$ZnSO_4$	0,00 040	0,016
$FeCl_2$	0,00 164	0,063
$FeBr_2$ (0,54 N)	0,00 300	0,109
FeJ_2	0,00 198	0,078
$K_2Al_2(SO_4)_4$ ($^1/_4$ N)	0,01 835	1,440
$CdCl_2$ (0,94 N)	0,01 000	2,080

Auf Oxydation von Dextrose sind die häufig zu Ende auftretenden Dunkelfärbungen zurückzuführen. — Wie aus vorst. Tabelle ersichtlich, ist der Grad der Hydrolyse in allen Fällen mit Ausnahme von Alaun u. $CdCl_2$ sehr gering. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 693—717. Aug. [29/6.] Chicago. Northwestern Univ.) Hefelmann.

J. L. **Beeson**, *Vorkommen von Aminen in Rohrzuckersaft.* Amine hatte man bekanntlich in Rübenzuckersaft angetroffen, jedoch in Rohrzuckersaft noch nicht beobachtet. Als Vf. den auf Zusatz von Kalkwasser zu Rohrzuckersaft erhaltenen Nd. bei 110° trocknete, trat deutlicher Fischgeruch auf. Bei Verarbeitung von 300 g des trockenen Ca-Nd. erhielt Vf. eine deutliche Menge von Aminen, deren Natur er jedoch nicht feststellen konnte. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 743—44. Aug. [15/6.] Louisiana. Exp.-Stat. and Sugar School.) Hefelmann.

Franz Musset, *Zur Konstitution der Jodstärke.* Folgende Thatsachen sprechen dafür, dafs die Jodstärke eine chemische Verb. ist. 1. Stärke zers. chemische Verbb. unter Bildung von Jodstärke. Bringt man in 2 Glascylinder je 100 ccm W., löst in dem einen 0,01 g Chininsulfat, setzt dann zu beiden 1 ccm $^1/_{1000}$ Jodlsg., so entsteht natürlich in dem einen Glas Herapathit. Fügt man zum anderen Glas tropfenweise so viel Stärkelsg., dafs die Fl. deutlich blau erscheint, und dann zum Glase mit Chinin dieselbe Tropfenzahl Stärkelsg., so färbt sich diese Lsg. meist blau. Fügt man aber noch 1—2 ccm Stärkelsg. zu, so färbt sich auch diese Lsg. blau. Die Stärke hat also durch Massenwirkung den Herapathit zers. — 2. Aus Jodstärke tritt bei der Dialyse langsam alles J als HJ aus, z. B. bei Dialysieren einer sehr verd., mit einigen Tropfen Jodw. gefärbten Chlorzinkstärkelsg., wobei sich etwas HJ unter Freiwerden von J oxydiert (geringe Färbung mit Stärkekleister, auf Zusatz von $FeCl_3$ bald starke blaue Färbung). Diese Thatsache kann auch durch folg. Versuch erwiesen werden: Bringt man zu $^1/_2$ Reagensglas voll W. einige Tropfen Kleister und so viel Jodw., dafs die Fl. stark blau erscheint, und schüttelt mit Chlf., so wird die Fl. nach einigen Stunden (öfteres Schütteln) entfärbt. Das Chlf. sitzt farblos am Boden, darüber lagert weifse Stärke, und oben steht farblose Fl., welche alles J als HJ enthält. Beim Schütteln obiger Mischung umgiebt das Chlf. die Jodstärkepartikeln mit einer Haptogenmembran, durch welche die Dialyse stattfindet. (Pharm. Centr.-H. **37**. 556—57. 20/8.) v. Soden.

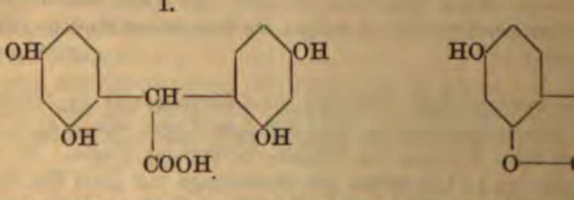
Ed. Schär, *Über ein merkwürdiges Verhalten des Chloralhydrats zu Stärkemehl und Jod.* Chloralhydrat übt bekanntlich in 50—60%igen Lsgg. starke Quellungswirkungen aus, welche bei mkr. Unterss. von Drogen Verwertung finden. So erhält man bei längerem Schütteln von 1 Tl. Amylum aus Palmensago mit 1000 Tln. Chloralhydratlsg. (10 Tl. W. und 7 Tl. Chloralhydrat) eine fast klare, dickliche, fadenziehende, sehr schwer filtrierbare Lsg. Eine derartige Lsg. wurde bei den folgenden Beobachtungen verwendet; die ebenfalls angewandte Jodchloralhydratlsg. wurde durch Auflösen (schwach Erwärmen) von gepulvertem J in der oben erwähnten konz. Chloralhydratlsg. dargestellt und hat eine bläulich-rote Farbe. — Wenn man nun eine durch

längeres Stehen oder durch Filtration bei vermindertem
hydratlsg. des Amylums aus Palmensago mit festem J oder
zusammenbringt, so tritt auch nach längerer Zeit keine F
Bildung von Jodstärke auf. Ist jedoch die Amylum-Chlora
sondern nur sedimentiert, so dafs dieselbe kleine Mengen
enthält, so tritt langsam vom Grunde der Fl. aus, name
partikelchen vorhanden sind, Jodstärkebildung ein. Bringt
unter denselben Bedingungen gleichzeitig mit gepulverte
hydratlsg. zusammen, so erhält man rasch eine tiefblaue, b
welche gelöste und gequollene Stärke und Jodamylum e
Amylum mit mehr als zur Bildung von Jodstärke erforder
hydratlsg., so scheidet sich die Jodstärke als tiefblaues, pulv
wahrnehmbare Quellung oder Lsg. der Stärkekörner. Eine
rötlichbraune Stärke-Chloralhydratlsg. giebt beim Überschic
W. an der Berührungszone starke Jodstärkerk., welche sich
ausbreitet. Eine Veränderung der Stärke findet bei diesen E
es scheint die Bildung von Jodstärke bei Ggw. von übers
eine auffällige Hemmung unter gewissen Umständen zu erk
37. 540—42. 20/8. Strafsburg. Pharm. Univ.-Inst.)

N. A. Orlow, *Notiz über das Methylguanidin.* Diese
als ein Ptomain des faulenden Fleisches gewonnen hat, w
wie folgt dargestellt. Der Harn wird unter Zusatz vo
$HgCl_2$-Lsg. gefällt und der ausgewaschene Nd. mit W., Ätz
gefälltem HgO gekocht, um das Kreatinin zu Methylgua
oxydieren. Durch Sättigen der Lsg. mit Pikrins., etwas einc
gewinnt man lange, seidenartige, gelbe Krystalle des Methy
aus sd. W. umkrystallisiert und in bekannter Weise durch
in ihre Komponenten zerlegt werden. Diese Methode ist
Kreatinins im Harn sehr geeignet. (Pharm. Z. f. Rufs

J. T. Hewitt u. **Frank G. Pope**, *Die Kondensation v*
Bei der Erwärmung von Resorcin mit Chloralhydrat und
Kaliumsulfat wurden farblose Krystalle der Formel $C_{14}H_{12}$
gaben bei der Erhitzung auf 200° kein W. mehr ab. Durch
säureanhydrid entstand aus der Substanz ein bei 152° sc
Formel $C_{14}H_7O_5(COCH_3)_3$. In Alkalien löst sich der Körp
farbe und aus diesen Lsgg. wird die Verb. beim Ansäuern

I.



geschieden. Beim Erwärmen wird die Lsg. orangefarben u
unter Eintritt einer Oxydation. Aus der orangefarbenen L
Nd. gefällt. Die ammoniakalische Lsg. giebt nur mit B
Formel $C_{14}H_{12}O_6.3PbO$. Das Bariumsalz $Ba(C_{14}H_{11}O_6)_2$
Verb. $C_{14}H_{10}O_5$ mit W. und Bariumcarbonat dargestellt; es

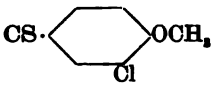
Lakton der S. $C_{14}H_{12}O_6$ und enthält noch drei Hydroxylgruppen.
ach der Gleichung:

$$[I)_2 + CH(OH)_2.CCl_3 = 3HCl + [C_6H_3(OH)_2]_2CH.COOH$$

ahydroxydiphenylessigsäure der Formel I., während dem Lakton
rmel II. zukommt. (J. Chem. Soc. London **69**. 1265—69. E. East
College. People's Palace.) BODLÄNDER.

nann, *Zur Kenntnis der aromatischen Thioketone nebst Anhang:
Rosorcindimethylesters.* Aus der Diazoverb. des o-Anisidins ent-
erchlorür *o-Chloranisol*, K. 198—199°, welches sich mit Thiophosgen
niniumchlorid zu einem Thioketon (I.), grüne, glänzende Nadeln,
sd. A. mit blauvioletter Farbe, kondensiert. Durch alkoh. KOH
n entschwefelt, und es entsteht das entsprechende Sauerstoffketon,
183—184°, durch Erhitzen mit reduziertem Kupferpulver wird das
Tetraphenyläthylenderivat (II.), F. 257°, übergeführt.

I.



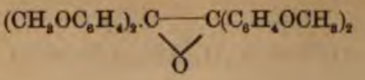
II.

$$\left(CH_3O\atop Cl\!>\!C_6H_3\right)_2.C : C\left(C_6H_3\!<\!{OCH_3 \atop Cl}\right)_2$$

n dargestellt das *Thioketon des o-Chlorphenetols*, dunkelgrüne Nadeln,
entsprechende Sauerstoffketon, weiße Nadeln, F. 122—123°, und
Äthylenderivat, F. 258—259°. Analog wird bereitet *o-Bromanisol*,
sen Thioketon, dunkelgrüne Nadeln, F. 189—190°, l. in sd. A. mit
iese Darst. gelingt nur bei Vermeidung eines Überschusses von
ntsprechende Sauerstoffketon, F. 180—181°. — Das von ROSENBERG
eton des Phenylnormalpropyläthers, F. 108—109°, wird durch Er-
pulver in das entsprechende Tetraphenyläthylenderivat, feine Nadeln,
en dem Sauerstoffketon, breite Blättchen, verwandelt. Dieselbe Rk.
ioderivat des MICHLER'schen Ketons ausgeführt und liefert so dia-
Krystalle, F. 310—315°, des entsprechenden Äthylenderivates. —
mit Natrium u. A. kann das Äthylenderivat des Phenetols, F. 121
il in das entsprechende Äthanderivat, F. 163—164°, Nadeln aus Eg.,
umgewandelt werden. — Die halogenfreien Äthylenderivate dieser
urch PbO_2 vorübergehend blau gefärbt, die halogenisierten Verbb.
Das blaue Endprod. dieser Rk. ist noch nicht rein dargestellt worden,
vischenprod., welches entsteht, wenn auf 2 Mol. des Tetraphenyl-
vom Anisol 1 Mol. PbO_2 zur Anwendung kommt, welches wasser-
F. 188—189°, aus sd. Eg. bildet und einem Tetraphenyläthylenoxyd

dung von Kaliumalkoholat entsteht aus Resorcin u. Jodmethyl zum
ler Resorcindimethylester, K. 214—220°. Wird dagegen Natrium-
n größerer Überschuß an Jodmethyl verwendet und 8 Stdn. auf 170
so erhält man höher sd. Prodd. Nach der Methode von GATTER-
MANN vermag Vf. die Fraktion vom K. 240—250° durch Aluminium-
zu verseifen und erhält dabei Chlormethyl und Mesorcin (Trimethyl-
ach enthält der bei 240—250° siedende Anteil den *Dimethylester des*
Mit Brom liefert der Resorcindimethylester ein Dibromid, F. 141°,
ireanhydrid in Ggw. von Aluminiumchlorid *Dimethoxybenzoylpropion-*
47°, deren Oxim bei 161° schm.

III.

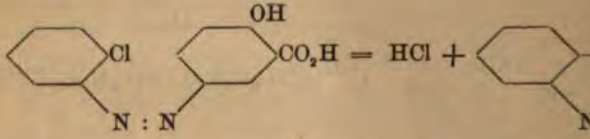


V.

$(CH_3O)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2COOH$

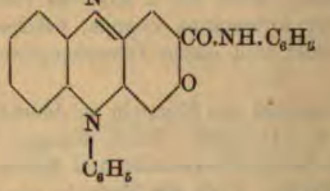
Sowohl die S., als auch ihr Oxim gehen beim Erhitz
welche wohl ringförmige Kondensationsprodd. darstellen. (
S. 1—40.)

J. T. Hewitt und **Henry E. Stevenson**, *Die drei Ch*
Die SS. wurden in der Absicht dargestellt, aus ihnen un
Derivate des Diphenylenazons zu gewinnen:

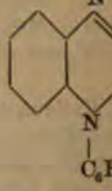


Indessen war es nicht möglich, durch fixe Alkalien
spaltung von Chlorwasserstoff zu bewirken. Dieselbe erf
Abspaltung von Ammoniak bei der Einw. von Anilin un
Basen; es entstanden aber nicht Derivate des Diphenylen
o-Chlorbenzolazosalicylsäure, $C_6H_4Cl.N:N.C_6H_3(OH).CO_2H$,
von o-Chloranilin und Kuppelung mit Salicyls. dargestellt;
unl. in W., wl. in Chlf. und Bzl. Es wurden das Ammoni
salz analysiert, sowie der in gelben Nadeln. F. 109° schm.
und der bei 90—96° schm. Äthyläther. Erhitzung der S.
ohne Einw. Beim Erhitzen mit Anilin wurde Chlorammon
hinterblieb ein in Säuren und Alkalien fast unl. Gemisch
violetten Stoffe. Dasselbe wurde in seine Bestandteile dur
Zusatz von PAe. zerlegt, wobei nur die violette Verb. au
hat die Formel $C_{25}H_{17}N_3O_2$ und ist in SS. und Alkalien u

I.



II.



Amylalkohol und Chlf. mit violetter, in Ä., CS_2, Toluol un
Nach ihrer Entstehungsweise hat die Verb. entweder die
ist die erstere wahrscheinlicher. Neben dieser Verb. wurd
einer in Alkalien mit violetter Farbe l. Substanz isoliert, d
carbonsäure ist.

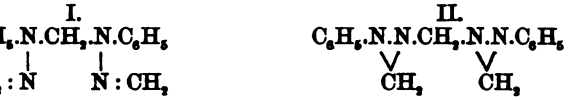
m-Chlorbenzolazosalicylsäure wurde früher (**95**. I. 111

onium-, Barium- und Kaliumsalz, der Methyläther, F. 114°, und
. 102—103° untersucht. Die *p-Chlorbenzolazosalicylsäure*, hat F.
ther hat F. 152°, ihr Äthyläther F. 113°. Untersucht wurden das
moniumsalz und das mit 2 Mol. W. krystallisierende Bariumsalz.
iureäthyläther hat F. 88—89°, der Methyläther F. 106°. (J. Chem.
1257—65. London E. East London. Technical College, People's
BODLÄNDER.

ws, *Phtalimid.* C. E. COLBY und DODGE ließen vor Jahren im
mperaturen von 235—280° 1. Fettss. u. Fettsäurenitrile; 2. Fettss.
Nitrile; 3. Fettsäurenitrile und aromatische SS. und 4. aromatische
sche Nitrile aufeinander einwirken und erhielten bei 1. sekundäre
ttss. und aromatische Nitrile, bei 3. gemischte sekundäre Amide u.
Amide mit Ausnahme eines Falles, wo bei 280° das Cyanid des
gebildet wurde. Die Einw. von dibasischen SS. und Dicyaniden
rt worden. MILLER erhielt Succinimid aus Äthylencyanid u. Essigs.,
Bernsteins. u. aus Äthylencyanid u. Bernsteins. SELDNER erlangte
e bei Einw. von Glutars. auf Trimethylencyanid. Aromatische
ren bisher nicht untersucht worden und Vf. ließ daher Phtals. auf
rken, und zwar 1 Mol. $C_6H_4(COOH)_2$ auf 2 Mol. C_2H_5CN bei Tem-
0—200°. In allen Fällen entstand Phtalimid, $C_6H_4(CO)_2NH$ in einer
92%. Das Phtalimid wurde durch F. (230; 229,5; 229,5°) u. Über-
mid identifiziert. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 679—82. Aug. [9/6.]
Lab. Columbia-Univ.) HEFELMANN.

lace Walker, *Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin*
Hydrazone. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Formaldehyd
ON u. TOLLENS eine bei 183—184° schm. Verb. $C_{15}H_{16}O_4$ erhalten.
die Einw. in Ggw. von Salzs. sich vollziehen läßt, so entsteht immer
rb. eine Isomere vom F. 111—113°, und dieselbe bildet sich als
n ein Überschuß von salzsaurem Phenylhydrazin auf Formalde-
beiden Substanzen haben gleiches Molekulargewicht. Es gelingt
in die andere durch Behandlung mit einem Überschuß von Form-

I. II.



n Phenylhydrazin überzuführen. Da in der Formel der bei 183 bis
. I. kein fünfwertiger Stickstoff vorhanden ist, ist keine Stereoiso-
und man müßte für die Verb. F. 111—113° etwa die Formel II. an-

che *Hydrazon des Formaldehyds*, das *Methenhydrazon*, $C_7H_8N_2$, er-
man zwei Moleküle Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. auf 1 Mol.
nwirken läßt. Die Substanz hat schwach gelbe Farbe und krystalli-
der Essigäther in glänzenden Blättchen, hat aber einen unscharfen,
d 155° liegenden F. Der Grund hiervon liegt darin, daß der Verb.
ymere beigemengt ist, die von ihr getrennt werden kann, wenn man
wenig heißem Anilin löst und die Lösung in viel A. gießt. Dabei
rystalle vom F. über 190° ab. Dieselben erhält man noch besser,
Substanz, F. 146—155°, mit Natriumalkoholat erhitzt. Die reinen
F. 210—212°, die gleiche Zusammensetzung, aber nach der Siede-
ng der Toluollsg. das doppelte Molekulargewicht wie die Substanz

vom F. 146—155°. In der sd. Toluollsg. scheint ein teilwe ($C_7H_8N_2)_3$ in die einfache Verb. $C_7H_8N_2$ stattzufinden. Es thenhydrazon oder sein Polymeres durch Behandlung mit beiden Verbb. $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$ überzuführen. Dies gelang hierbei aus beiden Verbb. die nämliche bei 139—140° schm und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{16}H_{18}N_4O$ b kein Carbonylsauerstoff, da die Verb. aus Phenylhydrazin u Der Vf. nimmt an, daſs bei seiner Bildung die Rk. erfolgt

$$2CH_2(OH)_2 + 2C_6H_5.NH.N:CH_2. = C_6H_5N.CH_2.O.C\text{[...]}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | $$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2:N$$

Bei der Einw. von Formaldehyd auf Benzyli eine bei 134—135° schm. Verb. der Formel $C_{27}H_{24}N_4$, we tution III. zuschreibt. Aus Acetophenonhydrazon u steht eine bei 185° und eine bei 139—140° schm. Verb. Je Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{23}H_{24}N_4O$ und stitution IV. Die bei 139—140° schm. Substanz ist identi hydrazon und Formaldehyd erhaltenen Verb. $C_{16}H_{18}N_4O$.

III.

$$C_6H_5.N.N:CH.C_6H_5$$
$$|$$
$$CH_2$$
$$|$$
$$C_6H_5.N.N:CH.C_6H_5$$

IV.

$$C_6H_5.N.CH_2.O.CH_2.\text{[...]}$$
$$|$$
$$N:CH_2$$

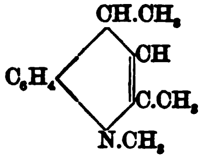
eine sauerstofffreie, und Acetophenonhydrazon eine sauers Einw. von Formaldehyd liefert, beide Hydrazone aber ans nicht anzunehmen, daſs das Methenhydrazon eine von diese besitzt. Es bleibt aber unerklärt, weshalb die Verb. (C_6H Behandlung von Methenhydrazon mit Formaldehyd entst aus Phenylhydrazin u. Formaldehyd. (J. Chem. Soc. Londo Lab. von Wislicenus.)

Giacomo Ciamician und **Antonio Piccinini**, *Über d welche sich aus Indolen durch Einwirkung von Alkyljodi* welche aus Indol und methyliertem Indol durch Einw. v sollte nach den bisherigen Unterss. von E. Fischer und Formeln I. oder II. zukommen.

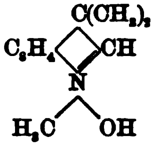
Um die Stelle der Doppelbindung zu bestimmen, führe aus. Durch Oxydation sowohl in alk. Lsg. durch Permang Lsg. durch Kaliumdichromat geht die Base in dieselbe Ver über, welche eine tertiäre Base ist, sich zwar nicht mit dennoch aber ein Keton ist, und als solches bei der Reduk 2H aufnimmt, unter Bildung der hydroxylhaltigen Verb. Die letztere verwandelt sich bei der Behandlung mit HJ 150° in Trimethylindol und eine Base $C_{11}H_{15}N$, K. 226—23 181—182° schm., deren Jodmethylat sich bei 204—205° ve Geht man von den Formeln I. und II. aus, so müſste die weder mit n-Methyltetrahydrolepidin oder mit n-Methyltetr sein. Dies ist aber nicht der Fall. Die fragliche Base liefer nach Herzig α-β-Dimethylindol und eine Chinolinbase, b

kstaub α-γ-Dimethylchinolin. An eine geometrische Isomerie der
it den statt ihrer erwarteten Basen war deshalb nicht zu denken,
Weise gelang, eine der Verbb. in die andere umzulagern. Die
onstitution der Base $C_{11}H_{15}N$ wurde gelöst durch die Identifizierung
dd. mit den von K. BRUNNER (vgl. **96.** I. 38) beschriebenen Verbb.
elt durch Kondensation von Isobutylidenmethylphenylhydrazin eine
mit der von den Vff. oben beschriebenen hydroxylhaltigen Verb.
ch ist u. nach Ansicht der Vff. auch in der tautomeren Form IV.

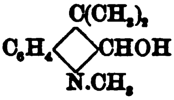
II.



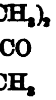
III.



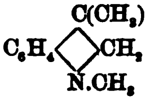
IV.



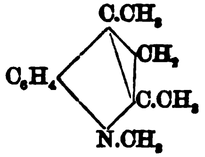
ermochte BRUNNER zu dem Prod. V. zu oxydieren, welches iden-
von den Vff. oben beschriebenen Keton, F. 55—56°. Demnach ist
rhaltene Base $C_{11}H_{15}N$ das *Trimethylindolin* (VI.). Die Entstehung
. läßt sich nicht wohl mit den eingangs gegebenen Formeln I. u.
ingen, wird aber leicht erklärt, wenn dem Ausgangsprodukt die
eilt wird.



VI.



VII.



erklärt auch die von früheren Autoren beobachteten Rkk., wird
von Vff. nur mit Reserve gegeben. Eine ausführliche Arbeit soll
Accad. dei Lincei Roma [5.] **5.** I. 50—57. Bologna. Univ.-Lab. für
FROMM.

, *Die Einwirkung von Brom auf Pinen mit Beziehung zur Frage
itution.* (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74.** 94. 21/8. —
BODLÄNDER.

n und **A. Nicholls**, *Vorläufige Notiz über einige Produkte aus*
Das durch Addition von Pinen zu vier Atomen Brom erhaltene
vgl. S. 540) entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell
Es wurde eine größere Menge des Tetrabromids dargestellt und
ohlenstofftetrachlorids erhitzt, bis viel Bromwasserstoff übergegangen
tillierte eine farblose Fl., während eine kleine Menge eines öligen
erblieb, der bei höherer Erhitzung sich zers. Das farblose Destillat
Druck bei 125—175° u. hinterläßt wieder eine kleine Menge eines
ndes, aus dem Krystalle von WALLACH's Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$,
halten wurden. Um auch die letzten Spuren des Bromids in dem
ören, wurde dasselbe mit viel Anilin auf den K. des letzteren erhitzt
Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Schwefels. ange-
mit übergegangene Anilin zu binden, und wieder mit Wasserdampf

destilliert. Es wurde ein farbloser KW-stoff erhalten, der leichter ist als W. u. bei der Dest. einen bei 155—157° sd. Vorlauf giebt, aus dem beim Abkühlen Camphen krystallisiert. Die Hauptmenge geht bei 158—162° über und krystallisiert nicht bei Abkühlung auf —15°; das Prod. reduziert Permanganatlsg. bei gewöhnlicher Temperatur und bindet angenähert zwei Atome Brom auf zehn Atome Kohlenstoff. Ein Nachlauf geht bei 185° über.

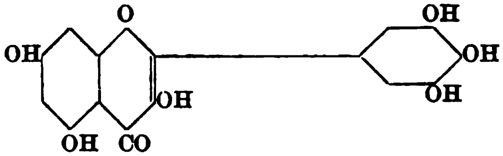
Der KW-stoff, der zwischen 155 u. 170° übergegangen war, wurde ohne weitere Reinigung bei Zimmertemperatur mit Kaliumpermanganatlsg. behandelt. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd und vom unveränderten KW-stoff getrennte Lsg. wurde mit so viel Schwefels. versetzt, als zur Neutralisation des Alkalis nötig schien. Es entstand eine weiße Trübung, die durch Schütteln mit Ä. entfernt wurde. Der äth. Auszug hinterließ bei der Dest. einen wss. Rückstand, in dem ein fast farbloses Öl schwamm, das fast dasselbe D. besaß wie das W. Das Öl hat einen stark sauren Geschmack, zers. Carbonate und erhitzt sich beim Neutralisieren mit Natronlauge. Es geht unter 20 mm Druck bei 200—210° unter teilweiser Zers. über und giebt ein krystallinisches, wl. Natriumsalz. Eine Lsg. desselben giebt mit Kupfersulfat einen wahrscheinlich aus basischem Salz bestehenden grünen Nd. u. mit Silbernitrat einen weißen Nd., der im Licht sich bräunt, aber beim Kochen nicht schwärzt. Die Analyse der S. und des Salzes scheinen die Formeln $C_{10}H_{16}O_3$ und $C_{10}H_{15}NaO_3$ zu ergeben. Die Verb. scheint keine Ketons. zu sein; vielleicht ist sie identisch mit der durch v. BAEYER (**96**. I. 545) dargestellten Nopinsäure. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74**. 94—95. 21/8.) BODLÄNDER.

Alfred C. Chapman u. **Herbert E. Burgess**, *Notiz über Santalal und einige seiner Derivate.* Es wurde die Frage untersucht, ob das Cedren mit dem durch die Einw. von Phosphorpentoxyd auf Santalal erhaltenen KW-stoff identisch ist. Das *Cedren* wurde durch fraktionierte Dest. eines Liters Cedernholzöl unter vermindertem Druck dargestellt. K. 261—262°, $D^{15}{}_{15}$. 0,9359; in einem 100 mm-Rohr dreht es 60° links, die Brechungsindizes für die rote Wasserstoff- und für die Natriumlinie sind 1,4991 und 1,5015. Wiewohl Cedren eine ungesättigte Verb. ist und sich leicht mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff verbindet, konnte keine Additionsverb. hiermit oder mit Stickoxyden oder Nitrosylchlorid isoliert werden. *Santalal* wurde durch fraktionierte Dest. von Sandelholzöl dargestellt. K. 301—306°, $D^{15}{}_{15}$. 0,9793, $D^{30}{}_{30}$. 0,9761, $[\alpha]_D$ bei 27° —14° 42′; der Brechungsindex für die Linien C u. D ist 1,5051 u. 1,5085, die spezifische Refraktion ist 0,3039, die Molekularrefraktion 66,8, während die Formel $C_{15}H_{24}O$ den Wert 66,3 erfordert. Die allgemeinen Eigenschaften des Santalals sind diejenigen eines Aldehyds. Bei der Oxydation mit wss. Permanganatlsg. entsteht eine aus verd. A. in dünnen, glänzenden Tafeln, F. 76°, krystallisierende S., für welche die Vff. den Namen *Santalensäure* einführen. Die S. wird noch näher unters. Durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd u. nachfolgende Fraktionierung unter vermindertem Druck wurde ein KW-stoff, $C_{15}H_{22}$, erhalten. Die Hauptfraktion ist eine farblose Fl., K_{25}. 140—145°, $D^{15}{}_{15}$. 0,9359, die im 10 mm-Rohr bei 16° die Polarisationsebene um 5° 45′ nach rechts dreht. Der KW-stoff ist ungesättigt, da er sich mit HCl u. HBr direkt verbindet; indessen konnten bestimmte Additionsprodd. hiermit oder mit Stickoxyden und Nitrosylchlorid nicht isoliert werden. — Cedren und der KW-stoff aus Santalal sind nach diesen Resultaten sehr ähnlich, aber nicht identisch. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74**. 95. 21/8.) BODLÄNDER.

Ernst Schmidt, *Über die Alkaloide der Lupinensamen.* DAVIS (**96**. I. 708) hat die Alkaloide der Samen von blauen und weißen Lupinen untersucht. Eine Unters. der Samen der gelben Lupinen seitens L. BEREND bestätigte die Angaben von BAUMERT. Die gelben Lupinen enthalten das krystallisierende *Lupinin*, $C_{21}H_{40}N_2$,

und das flüssige *Lupinidin* $C_8H_{15}N$ (oder $C_{16}H_{30}N_2$?). Beide Alkaloide wurden auch in den Samen der schwarzen Lupine von C. Gerhardt aufgefunden. Letzterer isolierte aus dem Samen der perennierenden Lupine eine dem *Rechts-Lupanin* sehr ähnliche Base. (Pharm. Centr.-H. **37**. 538—39. 20/8. Marburg. Pharm. chem. Univ.-Institut.) v. Soden.

Arthur George Perkin und **John James Hummel**, *Der in der Rinde von Myrica nagi enthaltene Farbstoff.* Die Rinde von Myrica nagi, einer am Südrande des Himalaya vorkommenden Pflanze, wird in Indien als Farbstoff, Gerbstoff und Arzneimittel verwendet. Ihr Färbevermögen ist dem von Gelbholz und Quercitronrinde ähnlich. Durch Fällung des wss. Auszuges der Rinde mit Bleiacetat wurde zunächst der Gerbstoff, darauf der Farbstoff gefällt; die Bleiverb. des Farbstoffes wurde durch verd. Schwefels. zers., und aus der erhaltenen Lsg. wurde der Farbstoff durch Ä. ausgeschüttelt. Der als *Myricetin* bezeichnete durch Umkrystallisation aus verd. A. gereinigte Farbstoff hat die Formel $C_{15}H_{10}O_8$ und schmilzt über 300° unter Zers., ist in k. W. wl., leichter l. in A., fast unl. in Chlf. und Eg. Von den Farbstoffen der Quercetingruppe, denen er sonst ähnlich ist, läſst sich der Farbstoff dadurch unterscheiden, daſs seine Lsg. in Alkalien an der Luft tiefblaue Farbe annimmt, die allmählich in rotviolett übergeht. Wollgewebe, das mit Chrom, Aluminium und Zinn gebeizt ist, wird durch Myricetin rotbraun, braunorange und hell rotorange gefärbt. Hierin tritt die Ähnlichkeit des Farbstoffes mit Fisetin und Quercetin, die Verschiedenheit von Morin, Gentisin und Euxanthon deutlich hervor. Es wurden die folgenden Salze des Myricetins dargestellt, das Sulfat $C_{15}H_{10}O_8 \cdot H_2SO_4$, das Bromid $C_{15}H_{10}O_8$.HBr, welches durch W. vollständig gespalten wird, das Chlorid und das Jodid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Hexacetylmyricetin, $C_{15}H_4O_8(C_2H_3O)_6$, F. 203—204°, und beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 160—170° das Hexabenzoylmyricetin. Beim Schmelzen des Myricetins mit Alkalien entstehen Gallussäure und Phloroglucin. Bei der Einw. von Brom entsteht das bei 235—240° sich zers., in braunorange gefärbten Prismen krystallisierende Tetrabrommyricetin, $C_{15}H_6O_8Br_4$, das in Essigs. ll. ist u. mit Eisenchlorid in alkoh. Lsg. eine tiefblaue Färbung giebt. — Soweit aus den bisher gewonnenen Ergebnissen geschlossen werden darf, ist Myricetin wahrscheinlich als ein Oxyquercetin der nachstehenden Formel aufzufassen:



Die Rinde enthält 27,3% Gerbstoffe, 7,9% l. Nichtgerbstoffe, 52,3% Faser und 12,5% Wasser. Die Färbekraft der Rinde variiert nach Alter und Herkunft der Pflanze, ist aber ziemlich beträchtlich. (J. Chem. Soc. London **69**. 1287—94. Yorkshire College.) Bodländer.

Arthur George Perkin u. **John James Hummel**, *Vorkommen von Quercetin in der äuſseren Haut der Zwiebel (Allium cepa).* Die Verwendung der Zwiebel zum Färben der Ostereier macht es wahrscheinlich, daſs sie einen dem Quercetin ähnlichen Farbstoff besitzt, für den die Eierschale eine Beize ist. Auch zum Färben von Baumwolle werden Zwiebelschalen benutzt. Zur Isolierung des Farbstoffes wurden Zwiebelschalen gekocht, und der beim Erkalten der Lsg. abgeschiedene unreine Farbstoff wurde mit h. A. aufgenommen, und die Lsg. wurde filtriert. Durch Gieſsen der

h. alkoh. Lsg. in viel Ä. und Waschen des Gemisches mit viel W. wurden Verunreinigungen entfernt. Aus der äth. Lsg. zog verd. Kalilauge den Farbstoff frei von Wachs aus. Beim Neutralisieren der alk. Lsg. fiel der gelbe Farbstoff aus u. wurde durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt. Die Formel der Verb. ist $C_{15}H_{10}O_7$, die Formel seines Sulfats $C_{15}H_{10}O_7.H_2SO_4$ und seiner bei 190—191° schm. Acetylverb. $C_{15}H_5O_7(C_2H_3O)_5$. Bei der Kalischmelze entstanden Protokatechusäure und Phloroglucin. Es ist hierdurch bewiesen, daſs der Farbstoff der Zwiebelschale *Quercetin* ist. Quercetin ist in sehr vielen Pflanzen verbreitet, während von den anderen Farbstoffen dieser Gruppen Fisetin nur in Rhus cotinus, Luteolin in Reseda luteola, Morin in Morus tinctoria und Artecarpus integrifolia und Rhamnetin u. Rhamnazin in den Gelbbeeren vorkommt. (Chem. News **74**. 96. 21/8.; J. Chem. Soc. London **69**. 1295 bis 1298. Yorkshire College.) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

K. B. Lehmann, *Hygienische Studien über Kupfer.* IV. *Der Kupfergehalt von Pflanzen und Tieren in kupferreichen Gegenden* (**91**. II. 721; **95**. II. 541. 542). Aus den Mitteilungen mögen folgende Zahlen hier Platz finden:

1 kg von Pflanzen aus einem Steinbruch, dessen Boden einen Cu-Gehalt von 2,71, 3,50 und 3,94 g pro 1 kg aufwies, enthielt:

Thymus Serpyllum mit Wurzelstock . . .	187,5 und 223,0 mg Cu
Taraxac. officin. mit Wurzel	320 mg
Galium Mollugo (Gemeines Labkraut):	
Stengel mit Blättern	83,3 „
Wurzel	200,0 „
Viola hirta, Blätter	160,7 „
Viola hirta, Wurzel mit Wurzelstock . .	327,3 „
Viola hirta, Stengel	560,0 „
Festuca ovina (Schafschwingel).	
Festuca, Wurzel mit Blättern u. blühenden Halmen	395,0 „

Mit der Entfernung vom Kupferbruch nahm der Cu-Gehalt der Pflanzen stetig ab. Ein fruchtbares, mit Getreide bestandenes Plateau lieferte trotz eines Cu-Gehaltes von 240, resp. 200 mg Cu pro Kilogramm schon ein Getreide, dessen Cu-Gehalt selbst bei Mitunters. der Halme als sehr bescheiden bezeichnet werden muſs, u. der in nichts mehr die Nähe des Kupferbergwerkes verrät. So enthielt Roggen von diesem Boden 7,27 mg in den Halmen und Ähren mit Körnern, eine zweite Probe nur 3 mg, Hopfen 23,53 mg Cu pro Kilogramm, Konrade kein Cu mehr. Die Pflanzenspezies scheint für den Cu-Gehalt von viel geringerer Bedeutung zu sein, als der Cu-Gehalt des Bodens. Weitaus am reichsten von den untersuchten oberirdischen Pflanzenteilen ist die Rindenschicht des Holzes. So ergab die Rinde der Schlehe 36,3, des Wachholders 150,0 mg Cu, das Holz beider 2, bezw. 36 mg Cu. Die Rinde eines hart am Steinbruch stehenden Kirschbaumes enthielt 76,9—112 mg, dünne Zweige 10,53 mg Cu, und zwar die Rinde des letzteren selbst 45, Flechten 108 und Bast 75 mg Cu. Das Bastgewebe ist also am kupferreichsten. Das Cu der Pflanzen ist ca. zur Hälfte in W. l.; in den wss. Auszügen versagen die gewöhnlichen Cu-Reagenzien, das Cu ist also in den Pflanzen in organischer Bindung vorhanden. Eine Chlorophyllkupferverb. liegt offenbar nicht vor, eher eine Eiweiſsverb. An den Cu-Pflanzen war durchaus kein Zeichen einer besonderen Schädigung oder Förderung des Wachstums zu sehen.

Diesem im Juli gesammelten Material wird der Cu-Gehalt solchen von der gleichen Stelle gegenübergestellt, das im Spätherbst gesammelt war; die Analysen des letzteren ergaben einige Differenzen von jenem, besonders erwies sich im Spätherbst der Cu-Gehalt durchweg etwas niedriger, als im Sommer.

Organe von solchen Haustieren, die in der kupferreichen Gegend gefüttert waren, ergaben folgende auf 1 kg frische Substanz berechneten Werte:

Leber	Magen	Nieren	Muskel	Herz	Knochen	Federn	Darm mit Inhalt
3,12	4,35	7,14	2,4	16,66	2,12	10,0	23,7 mg

(letzterer auf Trockensubstanz bezogen, entsprach 115 mg). — Eier aus derselben Gegend: Eischale 1,88 mg, Eiweifs 0,23 mg, Eigelb 1,4 mg (bei Eiern aus Würzburg nur im Eigelb 0,55) Cu pro Kilogramm frische Substanz. — Gänsefedern 40,0 mg, Gänsekot 40,0 mg, Schafkot 11,5 mg pro Kilogramm frisch. (Arch. Hyg. **27**. 1—17. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

B. Alexander-Katz, *Zur Untersuchung von Maté.* Der *Maté* oder *Paraguaythee* wird von den Blättern von Ilex paraguayensis (Yerbastrauch) geliefert. Die jungen, reich belaubten Zweige werden getrocknet und gedörrt, die Blätter von den Zweigen abgestreift und entweder in unverändertem oder in gestampftem, pulverigem Zustande in den Handel gebracht. Die gute, unverfälschte Ware hat eine grünliche Farbe u. einen eigentümlichen, aromatischen, stark gewürzigen Geruch. Neuerdings nach Deutschland importierte Ware fand Vf. teilweise durch Zusatz von gepulverten Stengeln und Zweigen verfälscht. Letztere bedingen durch ihren gänzlichen Mangel an Theïn den Minderwert. Mehrere vom Vf. untersuchte Proben enthielten neben feinpulveriger Blättersubstanz noch bis zu 26°/₀ wertloser Stengel, nach deren Auslesen durch die Analyse des restierenden eigentlichen Matés annähernd die Zahlen für reine Originalblätterware erhalten wurden. — Letztere sind in 100 Teilen: 7,24 Asche; 9,38 Feuchtigkeit; 2,05 Gesamtstickstoff; 1,15 Theïn; 10,75 N (excl. Theïn) × 6,25; 6,57 Fett und Harz; 7,74 Gerbsäure; 31,18 in W. l. Stoffe. Von der Asche sind l. in W. 36,05; in Salzs. 71,24. Die angegebene Menge Asche enthält: 1,83 SiO_2 und Sand; 1,09 Al_2O_3 und Fe_2O_3; 0,83 CaO; 0,52 MgO; 0,10 Schwefelsäure; 0,12 Phosphorsäure.

Um zu bestimmen, wieviel der einzelnen Mineralsubstanzen beim Genufs des Thees vom Organismus aufgenommen wird, wurden 30 g Maté mit 900 ccm $^1/_2$ Stde. lang gebrüht. Die Analyse des eingedampften und veraschten Filtrats lieferte aus 100 Tln. Maté: 2,61 Reinasche; 0,01 SiO_2; 0,02 Fe_2O_3; 0,11 Mn_3O_4; 0,14 CaO; 0,46 MgO; 0,13 Schwefels.; 0,07 Phosphors.; 0,22 Cl; 0,44 K_2O. — Beim dreimaligen Auskochen von 30 g Maté mit je 250 ccm W. wurden dieselben Zahlen erhalten. (CNG. **2**. 261—63. 24/8. Görlitz. Öff. chem. Lab. d. Vf.) HAEFCKE.

E. Jahn, *Die Assimilation des Stickstoffs.* Vf. erörtert die Entw. der Stickstoffassimilationsfrage und deren gegenwärtigen Stand. Letzterer scheint ihm durch die Unterss. von STOKLASA (**96**. I. 253) am treffendsten gekennzeichnet. (Apoth.-Ztg. **67**. 625—26. 19/8.) HAEFCKE.

F. Nobbe u. L. Hiltner, *Über die Anpassungsfähigkeit der Knöllchenbakterien ungleichen Ursprungs an verschiedene Leguminosengattungen.* Nachdem der Nachweis unwiderleglich geliefert ist, dafs selbst in einem vollständig stickstofffreien Medium die Leguminosen noch gedeihen können, wenn sie mit Reinkulturen erfolgreich geimpft wurden, suchten Vff. über die absolute Gröfse dieser Impfwirkung nähere Aufschlüsse zu erhalten und zugleich die Verwandtschaftsverhältnisse der Knöllchenbakterien verschiedenen Ursprungs, bezw. ihre Wirkung auf die Stickstoffernährung

von Leguminosen verschiedener Gattungen näher festzustelle
lag die Idee zu Grunde, aus jeder der sechs landwirtschaftl
der Papilionaceen, als 1. Phaseolae, 2. Vicieae, 3. Trifolieae, 4.
6. Hedysareae, mindestens eine Versuchsgattung zu wählen
den, sonst gleich behandelten Reihen verschieden zu impfe
wurden gewählt: 1. Phaseolus multiflorus; 2. Pisum sativum
silvestris; 3. Trifolium pratense, Medicago sativa; 4. Robinia
luteus, Anthyllis vulneraria; 6. Ornithopus sativus. Das
jedem Gefäfs aus 1200 g lufttrockener Gartenerde (= 979,4
3,45 g Gesamtstickstoff), 6800 g reinem Quarzsand, gedün
und 5000 mg $Ca_3(PO_4)_2$. In der Zeit vom 6.—12. Juni 189
der je fünf vorgekeimten Samen; am 17. Juni wurde in der
den gleich dichten Emulsionen der Reinkulturen zunächst
5 ccm zugesetzt erhielt und dann noch mittels einer Glasrö
Gefäfses in dem Boden 10 ccm auf alle Höhenschichten (bi
200 mm) verteilt wurden. Sterilisation der Töpfe, Tarier
Fremdinfektion etc. wurden in früher schon gebräuchlicher
geführt. Für jede Pflanzenart ergaben sich sechs Versuch
kultivierten Knöllchenbakterien von 1. Phaseolus multiflo
3. Trifolium pratense; 4. Robinia Pseudacacia; 5. Lupinus
Reihe 6 blieb in allen Fällen ungeimpft und lieferte de
Pflanzenart.

Die Verss. ergaben, dafs 1. eine Impfwirkung mit Sic
wenn die Pflanzen mit Bakterien aus Knöllchen der eige
Eine gegenseitige Vertretung ohne wesentliche Herabminde
nur bei den Viciaceen beobachtet. Die Phaseolusbakteri
Phaseolus selbst eine Knöllchenbildung und damit eine Fö
sämtlichen Viciaceen; eine geringe Wirkung zeigten sie b
bakterien wirkten aufser bei Viciaceen auch bei Phaseolus.
zeigten nur bei Rotklee selbst volle Wirkung, bei Medicag
bei allen übrigen keine Wirkung. Die Robiniabakterien
Die Lupinenbakterien blieben bei allen unwirksam, auch
dem sterilisierten Boden vorzeitig abstarben. Es wurde
dafs die Knöllchenbakterien in die Wurzeln kranker Pflanz

2. Die Wirkung der Impfung zeigte sich in der kräftig
Pflanzen, in der Förderung der Blüten- und Fruchtbildung
Rotklee) und in der wesentlich längeren Dauer der Vegetat

3. Ein Hungerstadium trat bei Impfung mit derselb
Sandkulturen zu beobachtende Hungern der geimpften P
ginnenden Förderung wird dadurch verursacht, dafs zu de
N der Samen erschöpft ist, die Knöllchen noch nicht voll
teroidenbildung vorgeschritten sind. Längere Zeit anhalte
in solchen Fällen ein, wo die Knöllchen durch nicht völlig
standen und daher zur Zeit des eintretenden Stickstoffman
gebildet waren.

4. Die Förderung durch die Knöllchen trat, vom Tage d
bei Phaseolus nach 14, bei Pisum nach 19, bei Vicia nac
23, bei Robinia nach 46, bei Lathyrus nach 60 Tagen ein.
punkt schon einige Zeit vorher fast auf den Tag genau au
und aus dem beginnenden Hungern der nicht oder unwir
vorher bestimmen.

ließen ihre Betrachtungen mit folgenden beiden Schlüssen: a. Die für das oberirdische Wachstum der Leguminosen ohne wesentlichen den Pflanzen Bodenstickstoff in ausreichender Menge zur Verfügung dem Zeitpunkt an, wo der Bodenstickstoff zu mangeln beginnt, minosenpflanzen, die knöllchenfrei sind oder noch nicht ausgebildete en, nicht mehr im stande, ihren Bedarf an N auf andere Weise zu ndere sind die Blätter der Leguminosen wohl kaum als Organe zu ne den freien N der Luft assimilieren. (Landw. Vers.-Stat. **47**. 257 arand. Kgl. pflanz.-physiol. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

y, *Vergleichende Studien über die Giftwirkung verschiedener chemischer lgen und Infusorien.* In einem sehr ausführlichen Bericht giebt Vf. lche er mit einer grofsen Anzahl von Substanzen bei der Vergiftung fusorien erzielt hat. Insbesondere werden untersucht: anorganische n, Salze, Oxydationsgifte, Phosphor, organische Säuren, KW-stoffe, nderivate, Aldehyde, Nitroverbb., Cyanverbb., Amidoverbb., Alkaloide ifsstoffe. (PFLÜGER's Arch. **64**. 262—306. 20/8.) FROMM.

y, *Toxikologische Notizen über o- und p-Verbindungen.* Durch Ver- und niederen Tieren stellt Vf. fest, dafs öfters ein erheblicher Unter- ftigkeit der o- und p-Verbb. statthat. Giftiger als die entsprechen- nd p-Nitrophenol, -Nitrotoluol, -Bromtoluol, -Toluidin; giftiger als en p-Verbb. sind o-Nitrobenzaldehyd, -Oxybenzaldehyd, -Phenylen- t. Zuweilen besteht auch kein Unterschied zwischen der Giftigkeit Verb. Besonders giftig sind Phenylendiaminsalz und Bromtoluol. . **64**. 306—12. 20/8.) FROMM.

u und **J. Carvallo**, *Beitrag zum Studium der Koagulation des* en Verss., welche genauer beschrieben werden, schliefsen Vff., dafs stand die geformten Elemente des Blutes und der Lymphe, vorzugs- cyten das zur Koagulation dieser Fll. nötige Fibrinferment liefern. nente durch irgend ein Mittel (Pepton) verhindert sind, diese Funk- , so werden sie darin durch die Gewebe des Organismus speziell unterstützt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 380—82. [17/8*.].) HESSE.

mann, *Über das Drüsensekret des Stinkdachses.* Dasselbe bildete klare, nach Merkaptan und Knoblauch riechende Fl., welcher ein cher Nebengeruch anhaftete. Beim Destillieren ging die Hauptmenge 5° über und erwies sich als *Normal-Butylmerkaptan*, $C_4H_9.SH$. Da- die Stinkdachsfl. sehr wahrscheinlich Butyldisulfid und einen nicht otgefärbten dickfl. Rückstand (10 %), welcher mit PAe. und Ä. zum h wurde, und dessen äufsere Beschaffenheit und F. 60—65° auf eine fsen lassen. Die Natur dieses Anteiles, sowie des tierischen Neben- n der geringen Menge wegen nicht ergründet werden. (Pharm. 57—58. 20/8. [10/8.]. Erlangen. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Marcuse, *Über den Nährwert des Caseïns.* Durch ausgedehnte Ver- en, bei welchen das Verhalten der Tiere bei Fleischnahrung und bei Caseïn verglichen wird, und deren Resultate in Tabellen zusammen- kommt der Vf. zu dem Resultat, dafs der Nährwert des Caseïns der der der Eiweifskörper des Fleisches, u. dafs sich mittels Caseïn auch ausgewachsenen Hundes Stickstoffansatz bewirken läfst. (PFLÜGER's 48. 20/8. Breslau. Chem. Lab. des physiol. Inst.) FROMM.

Hygiene und Nahrungsmittelch

Ad. Baginsky, *Über die Bassinbäder Berlins.* Vf. f
an, die sich mit aller Wahrscheinlichkeit auf die Infekt
genannten Bassinbädern befindliche Wasser zurückführen
Berliner Bassinbäder u. stellt eine Anzahl von Forderungen
diese Art von Bädern im allgemeinen erfüllen müssen. Sc
Reinerhaltung der gesamten Anlage unter dem Einflusse e
Beleuchtung als das erste sanitäre Erfordernis aufgestel
dringende Notwendigkeit die Anlage von Lüftungseinric
Bassin ist ringsum mit einer Speirinne zu versehen, welche
die tief genug angelegt ist, um ein Überspülen in das Bas
wichtig ist für den normalen Betrieb das Vorhandensein
öffnungen, u. zwar soll sich das Zuflufswasser in breitem
ergiefsen. Unstatthaft ist eine Zirkulation des Badewas
welche verbrauchtes Wasser abfangen und in das Bassin z
strenge sanitätspolizeil. Bestimmungen verboten werden. Der
zwar in einzelnen der Berliner Bassinbäder vorhanden, we
bei seinen Ermittelungen versichert wurde, wenig benutz
ihre Anlage eine Gefahr für die Sicherheit der gesundh
triebes u. deshalb ist sie zu beseitigen. Die Reinigung des
äufserst sorgfältige sein und je nach der Häufigkeit des
aber sehr oft wiederholt werden. Von der mangelhafte
wände und deren Umgebung dürfte in erster Reihe die
mit putridem Material sich herleiten lassen. Thatsächlic
Darbietung reinen Badewassers für die Badenden das We
u. deshalb bespricht Vf. die Anforderungen, welche die H
Richtung hin stellen mufs, u. beleuchtet die für unseren Zw
inwieweit die in den Berliner Badeanstalten getroffenen Ei
Hauptbedingung gerecht werden.

Was den ersten Punkt, die Beschaffenheit des Badew
sich diese aus dem Verhältnis der Badefrequenz und de
aus der Praxis müfste den Badeverwaltungen bekannt sein
durch eine bestimmte Anzahl Badender so weit verunreinigt
nicht mehr gelten kann und durch reines zu ersetzen sei.
diese Erfahrung, und die Erneuerung des Badewassers ist
liche. Die Frage, was als reines, frisches Badewasser zu
jeder Verwaltung anders beantwortet. Diese Frage ist abe
beantworten, ebenso wie die dieselbe ergänzenden, wel
Badenden in einem Schwimmbassin zugemessen werden so
einer gegebenen Gröfse des Badebassins und gegebener Z
erneuert werden mufs. Im grofsen und ganzen wird man
ein gutes, gesundheitsgemäfses Badewasser die gleichen h
zu stellen, wie an Trinkwasser. Es deckt sich also im w
hygienischen Beurteilung des Badewassers mit derjenige
Grad, bis zu welchem ein W. durch das Baden verunrei
neuert werden zu müssen, wird neben der von Flügge
Prüfung auch durch fortlaufende bakteriologische und ch
werden müssen. Vf. teilt einige Untersuchungsbefunde, d
Schwimmbassins erhalten wurden, mit, aus denen hervor

Gebrauch des W. dieses eine sehr starke Zunahme an organischer
n Bakterien aufwies, unter letzteren solche, die für Mäuse pathogen
verlangt eine Beaufsichtigung der Bassinbäder seitens der Medizinal-
nt aber an, daſs zu strenge Vorschriften den Preis des Bades so un-
ssen würden, daſs die für eine Groſsstadt, wie Berlin, unumgänglich
ssinbäder infolge zu geringen Besuches in ihrem Bestande gefährdet
Rundsch. **6**. Nr. 6. Beil. Verhandl. d. D. Ges. f. öff. Gesundheitspflege
Vf.) PROSKAUER.

ldart, *Blei in einem canadischen Käse.* Ein canadischer Weiſskäse
d innen eine dunkle Farbe, wie wenn derselbe von Schimmelpilzen
sen wäre. Die Färbung rührte jedoch von Bleistaub her, ohne daſs
en konnte, ob derselbe absichtlich oder zufällig in den Käse gelangt
21. 208—9. [6/5.* London.].) HEFELMANN.

Über Darmfäulnis nach Verfütterung von Fleisch tuberkulöser Rinder.
die Verss. von RUMPEL (S. 595) über die Verwertbarkeit des Fleisches
re zu Nahrungszwecken hat der Verfasser festzustellen unternommen,
eisch solcher Tiere gegenüber der Darmfäulnis verhält. Fütterungs-
n mit gesundem u. tuberkulösem Fleische nach dieser Richtung hin aus-
t wurden Harnmenge, D. des Harnes, Tagesmenge der Sulfatschwefelss.
aSO_4 u. der Ätherschwefelss.) ergaben das Resultat, daſs die sowohl
nderten Organteile, wie auch das scheinbar noch nicht veränderte
berkulöser Rinder als in höherem Grade der Darmfäulnis zugänglich
en muſs, als die Organe und das Fleisch gesunder Tiere. Das Ver-
amtsulfate zu den Gesamtätherschwefelss. $\frac{A}{B}$ betrug bei drei Verss.
im letzteren Falle 65, bezw. 71, bezw. 61,5, bei tuberkulösem Material
bezw. 59,4. (Arch. Hyg. **27**. 34—40. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

, *Untersuchung der Milch „vegetabile“ (kondensiert).* Diese Milch
Tln.: W. 27,17, Zucker (Rohrzucker) 28,73, N 1,55, Eiweiſs 10,68,
e Stoffe 9,41, Fett 24,60, Asche 1,41. Die Asche enthält: Fe_2O_3
0,222, Alkalien (als Na_2O) 0,300, P_2O_5 0,368, SO_3 0,076, CaO Spuren,
larisation einer 5%ig. Lsg. (200 mm Rohr) = +2°, nach der Inver-
5′. Die Reaktion der wss. Lsg. ist sauer. (Pharm. Centr.-H. **37**.
v. SODEN.

erich, *Über die Bestandteile der frischen, getrockneten und gebrannten*
e Analysen ergaben:

Kolanüsse	Frische	Getrocknete	Geröstete
rahiert mit { Äther-%	1,43	1,77	1,04
rahiert mit { Chlf.- „	1,15	1,76	1,35
. . . . „	—	—	—
. . . . „	57,29	13,86	4,42
. . . . „	3,33	1,67	0,63
. . . . „	1,56	2,50	3,86
r Asche . . . . „	47,55	45,54	49,16

enthalten die gerösteten Nüsse, welche bei uns zu medizinischen Prä-
ndet verden (England, Amerika, Frankreich brauchen nur frische oder
), am wenigsten wirksame Bestandteile, indem beim Röstprozeſs

Caffeïn sich verflüchtigt. Der Gehalt an Gerbs. und Phlobaphenen ist bei frischen Nüssen sehr gering, bei gerösteten sehr grofs, während er bei getrockneten Nüssen dazwischen steht. Vf. empfiehlt zu medizinischen Zwecken die leicht erhältlichen trockenen Kolanüsse zu verwenden. (Pharm. Centr.-H. **37**. 544—47. Helfenberg. Chem. Fabrik von E. Dieterich.) v. Soden.

J. Froidevaux, *Kaliumchromat als Konservierungsmittel für Milch.* Nach einem DRP. von Edward Alen (1891) soll eine mit 0,1 g Kaliumdichromat pro Liter versetzte Milch innerhalb 24 Stdn. nicht koagulieren, 0,25 g soll die Koagulierung für 14 Tage, 4 g für vier Monate verhindern. Das Verf. würde Wichtigkeit für die Analyse von Milchproben besitzen. Nach Angabe von Denigès soll in Bordeaux dieses Verf. von Milchfälschern zur Konservierung benutzt werden, und zwar wenden dieselben besonders das neutrale Chromat wegen der schwächeren Färbung an. Nach Denigès kann man durch Versetzen von 1 ccm Milch mit 1 ccm einer 2%ig. $AgNO_3$-Lsg. das Chromat nachweisen. — Vf. hat nun eingehender untersucht, welche Menge Chromat zur wirklichen Verhinderung der Koagulierung notwendig ist. Es wurde gefunden, dafs 0,2 g pro Liter nötig sind. Hierdurch erhält die Milch aber eine solche Färbung, dafs sie dadurch gleich Verdacht erregt. Die Menge von 2 g pro 50 l Milch, welche nach Angabe von Denigès in Bordeaux verwendet werden sollen, ist absolut ungenügend, um die Koagulierung zu verzögern.

Nachweis der Chromate in der Milch. Das Verf. von Denigès reicht bei einem Gehalt von 0,01 g pro Liter nicht mehr aus. Vf. verascht daher 10 ccm Milch, nimmt die Asche in wenigen Tropfen W., welches mit HNO_3 schwach angesäuert ist, auf, setzt Magnesiumcarbonat bis zur neutralen Rk. hinzu und prüft dann mit $AgNO_3$ (20%ige Lsg.). Wenn die Chromate in einer Menge von unter 0,05 g pro Liter vorhanden sind, so können Phosphate die rote Farbe des Silberchromats verdecken. In diesem Falle wird die Asche von weiteren 10 ccm Milch mit W., welches schwach mit H_2SO_4 ist, und dann mit wenig Guajaktinktur versetzt. Bei Ggw. von Chromaten entsteht eine intensive, schnell verschwindende Blaufärbung. — Die Unters. einer Anzahl Proben von Pariser Milch auf Chromate ergab negative Resultate, dort scheint also die Verwendung dieses Mittels nicht verbreitet zu sein. — Die Anwendung von solchen Mengen Chromat, dafs die Koagulierung wirklich vermieden wird, ist zum Glück wegen der Färbung der Milch nicht anwendbar. (J. Pharm. Chim. [6]. **4**. 155—58. 15/8.) Hesse.

Bernard Dyer und **J. F. H. Gilbard**, *Über Drawn oder erschöpften Kümmel.* Drawn zeigt eine dunklere Farbe als Kümmel u. entbehrt des aromat. Geschmacks.

	Verlust bei 100°	Flücht. äther. Öl	Fettes Öl	Alkohol-extrakt	Asche	l. Asche
Echter holländischer Kümmel . . .	12,3	1,9	20,4	11,6	5,8	2,1
	11,3	1,5	19,5	9,5	6,3	2,1
Drawn-Kümmel	6,9	0,1	16,1	12,0	6,3	2,2

Das flüchtige äther. Öl wurde durch Trocknen des Ätherextraktes bei 100° so lange verjagt, bis der Rückstand in 10 Minuten höchstens 1 mg abnahm; darauf wurde bis zur Konstanz getrocknet und die Differenz der ersten u. zweiten Wägung auf flüchtiges äth. Öl berechnet. Unter fettes Öl ist das nicht flüchtige Ätherextrakt zu verstehen. (Analyst **21**. 207—8. [6/5. London.*].) Hefelmann.

Agrikulturchemie.

L. Richter, *Über die Veränderungen, welche der Boden durch das Sterilisieren erleidet.* 1. Wiederholt beobachtete eigenartige Verfärbungen an in sterilisierten Töpfen gewachsenen Hafer- und Senfpflanzen; 2. in unregelmäfsiger Verteilung in sterilisierter Erde hier und da auftretende braune Färbung und 3. ungleichmäfsige Durchfeuchtung dieser Erde bezeichnet Vf. als die Eigentümlichkeiten, welche ihn veranlafsten, die beim Sterilisieren vor sich gehenden Veränderungen näher zu studieren. Auffällig war ihm ferner, dafs die kränkelnden Pflanzen sich meist üppiger entwickelten, als die der nicht sterilisierten Gefäfse, und eine Trockensubstanz mit durchschnittlich höherem Stickstoffgehalt ergaben, als diese. Vf. untersuchte diese Verhältnisse an einer mageren Gartenerde von mittlerem Humusgehalt. Das durch das 2mm-Sieb von groben Bestandteilen befreite Material wurde getrocknet und das eine Mal frisch untersucht; eine weitere Probe wurde zuvor durch dreimal sechsstündiges Erhitzen auf 100° sterilisiert, u. eine dritte Probe wurde in gleicher Weise sterilisiert, nachdem sie vorher mit Wasser durchfeuchtet war. Die folgende Tabelle zeigt die Untersuchungsresultate:

	Erde nicht sterilisiert	Erde sterilisiert, ohne vorherige Anfeuchtung	Erde sterilisiert nach vorheriger Anfeuchtung
	Prozente	Prozente	Prozente
Wassergehalt	8,36	2,46	7,45
Volumgewicht: 100 ccm wasserhaltiger	Gramme	Gramme	Gramme
Boden enthalten wasserfreien Boden .	84,6	97,8	90,7
Spezifisches Gewicht	2,376	2,380	2,359
Porosität: 100 ccm wasserfreier Boden ent-	Kubikzentim.	Kubikzentim.	Kubikzentim.
halten reine Erde	35,60	41,10	38,45
Aufsaugungsvermögen:	Zentimeter	Zentimeter	Zentimeter
Steighöhe im 2 mm weiten Rohr in 12 Stdn.	20,5	21,5	19,5
„ „ „ „ „ „ „ 24 „	24	26—27	24
„ „ „ „ „ „ „ 48 „	28	30—32	26
„ „ „ „ „ „ „ 72 „	30	32—34	29,5
Wasserabsorption: 100 g wasserfreie Erde	Gramme	Gramme	Gramme
absorbieren	67,8	72,8	60,8
	Milligramme N	Milligramme N	Milligramme N
100 g wasserfreie Erde absorbieren NH_3			
entsprechend	112,4	109,7	96,1
	Gramme	Gramme	Gramme
Gesamtstickstoff in 1 kg wasserfreier Erde	5,260	5,320	5,325
Davon l. in Salzs. vom D. 1,026 . . .	0,435	0,480	0,762
Davon l. in Salzs. vom D. 1,035 . . .	0,439	0,718	0,766
Davon als NH_3 vorhanden.	0,042	0,068	0,088
100 g wasserfreie Erde liefern mit k. W.			
Extrakt	0,378	0,646	0,690
Davon organisch	0,147	0,363	0,409
Davon unorganisch	0,231	0,283	0,281

(Landw. Vers.-Stat. **47**. 269—74. 24/8. Tharand. Kgl. pflanzen-physiol. Vers.-Stat.)

HAEFCKE.

P. P. Dehérain u. **E. Demoussy**, *Über die Oxydation der organischen Substanz des Bodens.* Im Verlauf ihrer Unterss. über die Bildung der Nitrate in der Ackererde haben Vff. beobachtet, dafs ein auf 120° im Rohr erhitzter Boden, nachdem er wieder besät worden war, nach einigen Wochen mehr Nitrate lieferte, als eine nicht

erhitzte Erde. Die Analyse der erhitzten Erde ergab,
Menge NH_3 gebildet hatte, welche zu gering war, um
dem erhitzten Boden entstandenen Nitrate zu sein. Die
welchen das Erhitzen vorgenommen worden war, war abe
Verlust von Kohlenstoff war also die organische Substanz
als vorher geworden. Durch diese Beobachtungen veranl
diese Oxydation des Humus studiert. Aus ihren Verss., b
auf das Original verwiesen sei, ziehen Vff. folgende Schl
erst bei Temperaturen über 100° die organische Substanz
stoff der Luft schnell oxydiert wird, so ist die Oxydation
genug, um zu bewirken, daſs in heiſsen Ländern die bea
Erde durch Verschwinden des Humus unfruchtbar wird.
verschwindet der Humus langsamer, aber die Versuchsf
mit verschiedenen Kulturen besäet und nicht gedüngt wo
Jahren die Hälfte ihrer organischen Substanz verloren.
gedüngt wird, so ist die Oxydation nicht unangenehm
langsam. Darum lockert man beständig den Boden, um
Humus in eine zur Nitrifikation des N geeignete Form bri
(C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 278—82. [3/8.*].)

Th. Pfeiffer und **H. Thurmann**, *Über das Verhalte*
Kompostierung. Nach HEIDEN wird das Tricalciumpho
Kompostieren mit Materialien, welche bei der Zers. CO_2,
organische SS. und Ammoniaksalze (resp. Salpeters.) liefe
tum günstig verändert, d. h. seine P_2O_5 wird löslicher
gemacht. Am geeignetsten fand dieser Forscher frischen
HOLDEFLEISS kam auf Grund ausgedehnter Kompostierung
zu der gerade entgegengesetzten Schluſsfolgerung. Er hä
haltene P_2O_5, bezw. ihr Löslichwerden bei der Komposti
praktische Bedeutung". — Anknüpfend an eine Beobacht
kohlensaures Ammoniak den sekundären und tertiären p
auch nur langsam, zu zerlegen scheint", behandelten Vff.
Rohphosphat mit 35,29% Gesamtphosphors. (aber ohne ci
Wasserbade unter wiederholtem Ersetzen des verdunsteten
$(NH_4)_2CO_3$. Nach $1^1/_2$-stünd. Digestion wurden 14,22%,
26,66% citratlösl. P_2O_5 konstatiert. Hiernach stand zu e
postierung von Stallmist mit Rohphosphaten eine ähnlich
Vorteile, Löslichmachung der P_2O_5 und Bindung des A
würden. Vff. stellten Unterss. an mit einem Gemisch
welches leicht in gleichmäſsiger Zus. herstellbar ist. Dass
mit aus engmaschigem Drahtgewebe gebildeten Schiebedec
kästen, teils ohne Konservierungsmittel, teils mit den bet
schiedenen Gewichtsmengen versetzt vom 10. Juni bis 19.
Auſser dem Tricalciumphosphat (Rohphosphat) wurde e
(Superphosphatgips) und ein an sekundärem Phosphat (M
J. H. VOGEL [D. L. G.]) reiches Präparat zum Vergleich
der kompostierten Massen erstreckte sich auf: Gesamte P_2
lösliche P_2O_5, organische Substanz, gesamten N und Amm
interessanten Ergebnissen stellte sich bezüglich der Rohph
selben bei der Kompostierung keinerlei Umsetzung erf
Wirkung deshalb auch nicht eintreten konnte. (Landw. V
[Oktober 1895.] Jena. Landw. Vers.-Stat. u. Agrikult.-chem. I

, Der Kampf der holländischen Versuchsstationen gegen die zu-
reinigungen des Kainits durch Chloride. Man hat in Holland an
lichen Versuchsstationen wiederholt konstatiert, daſs das als Kainit
m Durchschnitt 35,8% Cl enthielt, gegen durchschnittlich 27,6%
a. Man hat zu dieser Frage Stellung genommen u. verlangt vom
essen Generalvertreter für Holland, daſs eine bestimmte Grenze für
e. Vf. vertritt die Berechtigung dieser Forderung aus wirtschaft-
a Cl nachweislich einer Reihe von Kulturpflanzen nicht zuträglich
h auf das Zeugnis MÄRCKER's in dieser Beziehung, sowie bezüglich
des Kainits. Die von MÄRCKER in seiner „Kalidüngung" (1892)
n weisen 21,3% K_2SO_4; 14,5% $MgSO_4$; 2,0% KCl; 12,4% $MgCl_2$
f, woraus sich ein Gehalt von etwa 29% Cl und 19½% Schwefels.
die Sache betreffenden Ausführungen resumiert Vf. dahin, daſs man
verhindern, daſs „nicht nach und nach der alte Begriff von Kainit
lorhaltigen Düngers, in welchem das Kali u. ein Teil der Magnesia
en sind, verloren geht, und diese Bezeichnung nach und nach die
nt eines Rohsalzes ganz unbestimmter Zus., in welchem nichts
Kaligehalt, der zu 12,4% garantiert wird."
tandpunkt des Vfs. ist zu bemerken, daſs gegenwärtig in Deutsch-
ch das sogenannte Hartsalz, welches alles K an Cl gebunden ent-
hen Kaligarantie unter dem Namen Kainit gehandelt wird. Ferner,
Mineralogenkreisen dem Kainit ganz allgemein die Formel $MgSO_4$.
n wird, wonach also alles K an Cl u. alle SO_3 an MgO gebunden
ge Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung steht freilich noch
elbe die gröſste Wahrscheinlichkeit für sich. Endlich ist vom agri-
Standpunkt aus zu bemerken, daſs zwar einer Reihe von Kultur-
uträglich ist, daſs aber demgegenüber mindestens ausgleichend
ich Anerkennung verschaffende Thatsache ins Gewicht fällt, daſs
sten wirkt als Chlorid, weniger gut als Sulfat und am
als Phosphat. D. Ref.] (Landw. Vers.-Stat. **47**. 377—87. 24/8.
Wageningen. Holl. Reichs-Vers.-Stat.) HAEFCKE.

, *Ensilage von Lupinen.* Das aus grünen Lupinen durch Ensilage
tter ergab eine relative Vermehrung des Aschengehaltes, ein Gleich-
ttes, Abnahme der Rohfaser und eine bedeutende Steigerung der
stoffe. Der Gehalt an Rohproteïn hatte eine Verminderung von
0% infolge der Bildung von flüchtigen organischen N-Verbb. er-
meint, daſs durch stärkeres Pressen N-Verluste vermieden worden
einzelnen Futterbestandteilen wurden verdaulich befunden:

Rohfett	Rohasche	N-freie Extraktstoffe	Rohproteïn
78,10%	29,54%	23,81%	20,93%.

chkeit vom Rohproteïn war im ensilierten Futter gegenüber dem
t. Der Milchertrag bei Ensilagefütterung hatte keine Einbuſse er-
r der Fettgehalt der Milch und die Beschaffenheit der aus ihr be-
cht beeinfluſst worden. (Balt. W. f. Landwirtsch. **1896**. 23/4.; Milch-
PROSKAUER.

, *Studien über den Sandgehalt der Handelsfuttermittel.* Auf der
mmlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im
e wurde beschlossen, daſs „die qualitative Prüfung aller Futtermittel
mineralische Beimengungen obligatorisch sein und, sobald die Vor-

prüfung die Anwesenheit von mehr als normalen Mengen ergebe, die quantitative Bestimmung ausgeführt werden solle". Welche Gröfse unter „normaler Menge" zu verstehen ist, ist bis zum heutigen Tage noch nicht festgestellt. An der Versuchsstation Breslau wurden in den beiden letzten Jahren gegen 1100 Futtermittel auf Sandgehalt untersucht, deren Zahlen Vf. mitteilt. Er ist zu der Überzeugung gekommen, dafs es nicht angängig ist, für alle Futtermittel durchweg eine Maximalgrenze des Sandgehaltes anzunehmen, dafs man vielmehr dem Ursprung und der Herstellungsweise der einzelnen Futtermittel Rechnung tragen mufs. Es wird nötig sein, ein umfangreiches Erfahrungsmaterial zusammenzubringen, bevor man definitive Grenzwerte festlegt. Vf. bespricht die einzelnen Futtermittel im vorerwähnten Sinne und schlägt auf Grund der an der Versuchsstation Breslau ausgeführten Unters. vorläufig folgende Sandgehalte im Maximum als „normal" vor:

0,5% bei Baumwollsaatmehl, Weizenkleie, Roggenkleie;

0,8% bei Kokoskuchen, getrockneter Getreideschlempe, getrockneter Maisschlempe;

1,0% bei Leinkuchen, extrahiertem Lein, Rapskuchen, Sonnenblumenkuchen, Palmkernkuchen, getrockneten Biertrebern (? vielleicht niedriger), Malzkeimen, Melassefutter;

1,5% bei Erdnufskuchen, Sesamkuchen, Hanfkuchen, Leindotterkuchen, Reisfuttermehl (? vielleicht niedriger), Hirseschrot.

Bei allen nicht durch Pressung hergestellten Futtermitteln wird zweckmäfsig die Prüfung durch einfaches Schütteln von 5 g mit Chlf. im Reagensglase ausgeführt, wobei sich der Sand schnell zu Boden setzt und leicht geschätzt werden kann. Bei den durch Pressung hergestellten Futtermitteln ist es nötig, gleich die quantitative Bestimmung auszuführen, weil hier der Sand mit der organischen Substanz gewöhnlich so eng verbunden ist, dafs letztere durch Veraschen zerstört werden mufs. Die Asche ist dann weiter mit HCl und Alkali zu behandeln; mitunter genügt ein Abschlämmen der das Kieselskelett gewisser Samen bildenden Kieselsäure. (Landw. Vers.-Stat. **47**. 361—75. 24/8. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

H. Ritthausen und **Baumann**, *Über Zerstörung von Fett durch Schimmelpilze.* Zwei Rübsenkuchenproben enthielten 1890: I. 12,45% H_2O; 6,82% Asche; 10,53% Fett; 5,13% N. — II. 12,31% H_2O; 7,28% Asche; 8,50% Fett; 4,86% N. Ziemlich fein gepulvert wurden diese Proben zwei Jahre lang in Glasstöpselflaschen aufbewahrt. Ganz mit Schimmelpilzen durchsetzt, lieferten sie bei der Analyse nach sechs Jahren folgende Zahlen: I. 21,94% H_2O; 1,98% Fett; 5,15% N. — II. 23,42% H_2O; 1,87% Fett; 5,12% N. — Der Gehalt an W. hatte somit um 9,49%, bezw. 11,11% zugenommen; der Gehalt an Fett um 8,55%, bezw. 6,64% abgenommen. Das W. kann nur aus den Fetten hervorgegangen sein, von denen 81%, bezw. 78% zers. worden waren. Vff. isolierten 15 Spezies von Bakterien und Pilzen aus dem Material, vermochten aber die Unters. vorläufig nicht zu Ende zu führen. Mit grofser Wahrscheinlichkeit ist den Schimmelpilzen der Hauptanteil an dem Vorgange zuzuschreiben. (Landw. Vers.-Stat. **47**. 389—90. 24/8.) HAEFCKE.

P. Dornic, *Beobachtungen über die Zubereitung des Gruyère-Käses.* Vf. suchte festzustellen, wie sich bei der Fabrikation von Gruyère und Emmenthaler Käse die einzelnen Milchbestandteile zwischen dem Bruch oder dem Käse und den Molken oder den Rückständen verteilen. Bei der Zubereitung der erstgenannten Käsesorte waren in die Molke 24,5% Caseïn und in diejenige des Emmenthaler Käses 23,5% übergegangen, vom Fett in die Molke des Emmenthalers 0,20% weniger, als in die der Gruyère. In letzterer finden sich ca. $^1/_6$ oder 16,8%, in der Emmenthaler Molke $^1/_8$ oder 12,5% Fett. Beim Milchzucker u. den Mineralbestandteilen sind keine grofsen Unterschiede zu konstatieren gewesen, so dafs der einzige Unterschied darin besteht,

dafs in einem Falle ein gröfserer Verlust an Fettgehalt eingetreten ist, als im anderen. Ob dieser Verlust bei gleicher Fabrikationsmethode in gleichem Verhältnis mit dem Fettgehalt der Vollmilch steht, ist noch nicht genügend erforscht. (L'Ind. laitière **1896**. 23/2.; Milch-Ztg. **25**. 312—14.) PROSKAUER.

P. Dornic, *Untersuchungen über den Einflufs der Arbeit der Kühe auf die Qualität u. Zusammensetzung ihrer Milch.* Die Unterss., welche Vf. darüber anstellte, lassen den Schlufs zu, dafs die Arbeit der Versuchskühe wenig Einflufs auf die Zus. ihrer Milch gehabt hat; die festgestellten Verschiedenheiten bewegen sich fast in den Grenzen der gewöhnlichen Schwankungen, welche die Milch an den Untersuchungstagen zeigt. Sie wurde etwas reicher an Trockensubstanz, und als Ausgleich wurde die täglich produzierte Milchmenge etwas geringer. Die S. der Milch hat während der Arbeitszeit sehr zugenommen, und zwar für jede Milchsorte um 1—2°. Von besonderem Interesse ist die Thatsache, dafs die Milch der zur Arbeit benutzten Kühe sich viel schneller veränderte, als die normale Milch. So gerann die Milch einer Kuh, die sich wenig bei der Arbeit anstrengte, erst bei 70—75° S., während diejenige einer Kuh, die nicht an Arbeit gewohnt war und sich daher sehr anstrengte, schon bei 40—45° S. gerann. (L'Ind. laitière **1896**. 12/4.; Milch-Ztg. **25**. 331—32.) PROSK.

O. Kellner, A. Köhler, F. Barnstein, W. Zielstorff, L. Hartung und **H. Lührig**, *Untersuchungen über den Stoff- und Energieumsatz volljähriger Ochsen bei Erhaltungsfutter.* Von G. KÜHN und seinen Mitarbeitern (**94**. I. 1120) wurde festgestellt, dafs volljährige Ochsen in einer Ration, die pro Tag und 1000 kg Lebendgewicht 0,7 kg verdauliches Rohproteïn und 6,6 kg verdauliche stickstofffreie Nährstoffe (einschl. Rohfaser) enthält, gerade so viel einnehmen, als zur Erhaltung eines mäfsigen Körperzustandes erforderlich ist. Vff. wünschten, die Kenntnisse der Vorgänge im tierischen Körper zu vervollständigen, und bedienten sich eines neuen, wichtigen Forschungsmittels, der Bestimmung des Energieinhalts auf kalorimetrischem Wege. Die vorliegenden Mitteilungen bilden den ersten Bericht der von der Versuchsstation Möckern begonnenen grofsen Arbeit: die Erforschung des Energiehaushaltes unserer landwirtschaftlichen Nutztiere in Verbindung mit der Unters. des Stoffumsatzes und Stoffansatzes derselben. — Die Versuche wurden mit zwei volljährigen Schnittochsen sog. baierischen Schlages angestellt, von denen der eine 1894, der andere 1895 zum Versuch aufgestellt war. Versuchsanstellung und Untersuchungsmethoden, soweit dieselben den Stoffumsatz betreffen, also Unters. des Futters, Tränkewassers, Kotes, Harns und der Respirationsprodd. wurden G. KÜHN's Vorschriften (**94**. I. 1120) angepafst. Die Versuchsergebnisse, welche in zahlreichen Tabellen mitgeteilt und besprochen werden, stimmen mit HENNEBERG's und STOHMANN's, sowie auch G. KÜHN's überein.

Der Energieinhalt der hier in Frage kommenden Stoffe, des Futters, Kotes und Harns, wurde auf kalorimetrischem Wege ermittelt. Die Einrichtung der kalorimetrischen Bombe und das Arbeiten mit derselben, sowie die erhaltenen thermischen Werte des Futters, Kotes und Harns werden in der Arbeit eingehend mitgeteilt und erörtert. Die Berechnung des Energieumsatzes ergiebt, dafs von dem gesamten Energieinhalte des Futters zunächst 58% durch den Verdauungsprozefs dem Organismus zugänglich gemacht und 42% mit den unverdaulichen Teilen wieder entfernt werden. Mit dem Harn gehen 6%, mit dem Methan 7% zu Verlust. Es verbleiben somit noch 45% für die verschiedenen Funktionen (Erwärmung des Futters, des Tränkwassers und der inspirierten Luft, Wärmeregulation und innere Arbeit) verfügbar. In absolutem Mafse ausgedrückt, beträgt diese der Erhaltung des Lebens dienende Menge von Energie, auf 1000 kg Lebendgewicht und 24 Stunden bezogen, rund 24000 Cal. (grofse), mithin pro Kilogramm und Stunde 1 Cal.

Des weiteren berechnen Vff. aus ihren Versuchen für den physiologischen Nutzeffekt der verdaulichen organischen Substanz einer Wiesenheusorte mittlerer Qualität beim Rinde den Wert von 3,5 Cal. für 1 Gramm. (Landw. Ver.-Stat. **47**. 275—331. 24/8. Möckern. Kgl. landw. Vers.-Stat.) Haefcke.

O. Kellner, A. Köhler, W. Zielstorff und **F. Barnstein**, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit des entgifteten Ricinusmehles.* Das in den Ricinussamen enthaltene Gift Ricin tötet Hunde schon in Dosen von 0,03 mg pro Kilogramm Körpergewicht. Es läſst sich aus den ausgepreſsten, enthülsten Samen durch eine 10%ige Kochsalzlsg. ausziehen und aus der Lsg. durch Zusatz von Magnesium und Natriumsulfat als weiſser Nd., der durch Dialyse gereinigt werden kann, abscheiden. Durch Kochen soll die giftige Wirkung fast augenblicklich verloren gehen. Vff. entgifteten durch Erhitzen einen gröſseren Posten Ricinusmehl, dem das Öl sehr vollständig entzogen war, und verfütterten dasselbe zunächst in steigenden Mengen an kleinere Tiere, um dann, als es sich als unschädlich erwies, einen Ausnutzungsvers. mit Ochsen anzustellen. Die Tiere erhielten in einer ersten Periode Haferstroh, dessen Verdaulichkeit zunächst festgestellt wurde; und darauf zu dem Stroh eine Zulage von Ricinusmehl. Die Verdaulichkeit des letzteren stellte sich in der Beschaffenheit, in der es zu den Versuchen benutzt wurde, als eine geringe heraus. Für 100 Teile wasserfreie Substanz berechnet sich folgender Gehalt an verdaulichen Nährstoffen: 27,8 org. Substanz; 26,2 Rohproteïn; 1,5 stickstofffreie Extraktstoffe; 1,0 Rohfett; —0,8 Rohfaser; 25,2 Reinproteïn. Diese geringe Ausnützung wird durch den Gehalt an harten, unverdaulichen Schalen bedingt, welche an der Zus. der Ricinussamen hervorragend beteiligt sind. Die Schalen sind leicht von den Körnern zu trennen, wodurch der Gehalt der entfetteten Rückstände an Proteïnstoffen erheblich erhöht werden kann, welch letztere fast ausschlieſslich zur Resorption gelangen nach den mitgeteilten Zahlen. Der Landwirt wird aber beim Verfüttern von entgiftetem Ricinusmehl für Entfettung und Entgiftung die sichersten Garantien verlangen und trotzdem die Unschädlichkeit erst an kleineren Tieren kontrollieren müssen. (Landw. Ver.-Stat. **47**. 332—341. 24/8. Möckern. Kgl. landw. Vers.-Stat.) Haefcke.

Analytische Chemie.

Otto Buss, *Beiträge zur Spektralanalyse einiger toxikologisch und pharmakognostisch wichtiger Farbstoffe, mit besonderer Berücksichtigung des Ultravioletts.* (Schluſs von S. 511). Der vorliegende 3. Teil der umfangreichen Arbeit behandelt die natürlichen organischen Farbstoffe, sowie quantitative spektralanalytische Bestimmungen nach dem Verf. non A. Tschirch und giebt endlich eine Zusammenfassung der Resultate. Hiernach ist es möglich, die mit dem gewöhnlichen spektroskopischen Verf. unbestimmbaren, z. B. die meisten gelben Farbstoffe, mit Zuziehung des relativ kleinen Bezirks des Ultravioletts von $\lambda = 0{,}400\ \mu$ bis $\lambda = 0{,}300\ \mu$ zu unterscheiden. Im Spektroskop liefern dieselben Endabsorption, im Quarzspektographen dagegen läſst sich dieselbe meist in ein oder mehrere Bänder auflösen, die eine bestimmte Lage, einen bestimmten Verlauf und ein bestimmtes Maximum zeigen, also ebenso gut zur Charakterisierung eines Farbstoffes geeignet sind, wie die Bänder im sichtbaren Teile des Spektrums. Ferner hat die Unters. Vfs. gezeigt, daſs die häufig ausgesprochene Ansicht, gelbe Farbstoffe absorbierten Violett und Ultraviolett nur in sehr beschränktem Maſse, giltig ist, und daſs im Gegenteil gelbe Farbstoffe in nicht zu dicken Schichten meist eine bedeutende Durchlässigkeit für Ultraviolett besitzen. Ähnliches gilt für die grünen Farbstoffe; auch sie zeigen manchmal Absorptionserscheinungen im äuſsersten Ultraviolett, doch meist erst bei dicken Schichten. Die blauen Farbstoffe besitzen meist ein kräftiges Absorptionsvermögen für das

äußerste Ultraviolett und lassen Teile desselben, selbst in dünnen Schichten, oft nur bis R, oft aber auch bedeutend weniger weit durch, so daſs es in manchen Fällen von H, K an ganz verschluckt wird, während Blau und Violett noch ungeschwächt durchgehen. Die Abwesenheit oder das Vorhandensein von Ultraviolett scheint auf die vom menschlichen Auge empfundenen Färbungen keinen Einfluſs zu haben; die Empfindlichkeit der Netzhaut für Ultraviolett ist so gering, daſs bei Ggw. anderer Strahlen diese allein zur Empfindung gelangen. Am besten durchlässig für ultraviolette Strahlen sind die unters. violetten und roten Farbstoffe. Über die verschiedenen braunen und braunroten Färbungen ist keine Regel aufzustellen; dieselben zeigen oft Bänder, im sichtbaren Spektrum wie im Ultraviolett, zeigen auch oft Endabsorption des letzteren, oft auch keine. — Durch Verwendung des Quarzspektrographen ist es Vf. also gelungen, bei der Mehrzahl der unters. Farbstoffe neue Bänder zu finden oder Endabsorptionen im sichtbaren Spektrum aufzulösen. Bei Pikrins., Safransurrogat, Aurantia, Echtgelb und Metanilgelb und dessen salpeters. Lsg. fand Vf. je ein neues Band, bei Martiusgelb, Naphtolgelb und Pyoctannin deren zwei. Für Scharlach 3 B konstatierte Vf. je ein Band im Ultraviolett für dessen wss. und schwach alk. Lsg. und eines für seine grüne Lsg. in H_2SO_4. Für Corallin, Safraninlsgg. und Methylenblau fand Vf. ein neues Band im Violett. Am auffallendsten zeigte sich die Überlegenheit des Querzspektrographen bei der Unters. der Blütenfarben, wo vom Auge zwei, vom Spektrographen vier Gruppen von Farbstoffen nachgewiesen werden konnten. (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 3. 237—51. Bern. Pharm. Inst. d. Univ. v. A. Tschirch.) Hefelmann.

G. W. Chlopin, *Untersuchungen über die Genauigkeit des Winkler'schen Verfahrens zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes im Vergleich mit der gasometrischen Methode.* Bei der Nachprüfung u. dem Vergleich der L. W. Winkler'schen Methode (**88.** 1590; **89.** II. 396) mit der von R. Bunsen angegebenen gasometrischen zeigte es sich zunächst, daſs die vom Vf. gefundenen absol. Mengen des in W. bei vollkommener Sättigung desselben mit Luft wirklich gel. Sauerstoffes, als auch die hieraus berechneten Koeffizienten seiner Löslichkeit, die Mitte zwischen Bunsen's und Winkler's Angaben (< als bei Winkler um 2—3,9‰) einnahmen und mit denen von Petersen und Sonden übereinstimmten, welche bei 14,1° um 2‰, bei 6° um 5‰ unter Winkler's Zahlen stehen. Vf. schlieſst hieraus, daſs die von Bunsen gegebenen Koeffizienten der Löslichkeit des Sauerstoffes im W. etwas unter der Wirklichkeit liegen. Gefunden wurde für 1 l W. als absolute Löslichkeit für Sauerstoff unter 760 mm B:

nach Bunsen's Verf. bei 18° 6,05 , bei 19° 5,99, bei 20° 5,92 ccm,
„ Winkler's „ „ „ 6,614, „ „ 6,48 { „ 21° 6,233 „ / „ 22° 6,114 „

Auf Grund des Dalton'schen Gesetzes berechnet sich unter Annahme des partiellen Druckes des Gases zu 20,96‰ der Koeffizient der Löslichkeit von reinem Sauerstoff wie folgt:

Bunsen bei 18° 0,028 84, bei 19° 0,028 58, bei 20° 0,028 38,
Winkler „ „ 0,031 55, „ „ 0,030 93, „ 21° 0,029 74, bei 22° 0,029 17.

Im Fluſswasser aus der Moskwa (bei 0° u. 760 mm) fand Verfasser gelöst nach Bunsen 5,17, nach Winkler 5,285, nach 24-stündg. Stehen desselben W. nach Bunsen 5,371, Winkler 5,461 pro Liter.

Bei den Wasseruntersuchungen differierten die Angaben nach dem Winkler'schen Verf. durchschnittlich nur um 0,21‰ O von denjenigen, welche das Bunsen'sche Verf. lieferte. In einzelnen Fällen waren die Unterschiede weit bedeutender, nämlich im

Maximum nach der Seite des Plus 0,77%, nach der Seite
N_2O_3). Vf. hält das WINKLER'sche Verf. im allgemeine
Bestimmung von O im Trinkw. als vollkommen brauchbar.
Quantitäten von Dicarbonaten vor, so können nach WIN
beigeführt werden, weil entstehendes $MnCO_3$ sich durch d
oxydiert; man mufs deshalb bei W., dessen Bestandteil
Bestimmungen gleichzeitig mit verschiedenen Quantitäte
(Arch. Hyg. **27**. 18—33. Hyg. Inst. Moskau.)

G. G. Boucher, *Bestimmung des Schwefels im Gufs*
das Eisen in Cuprammoniumchloridslg. wie für die Koh
und kocht den unl. Rückstand mit Königswasser. Dara
Filtrat durch NH_3 schwach alkalisch und darauf durch
fällt den Schwefel mit Chlorbarium. Statt mit Königsw
stand der Behandlung des Eisens mit Cuprammoniumch
kochen und dadurch den Schwefel in Schwefelsäure verw
meist höher als nach anderen Methoden, weil keine ko
ist, in der sich das Bariumsulfat l. (Chem. News **74**. 76

N. J. Lane, *Bestimmung der Schwefelsäure.* Eben
erhielt Vf. um 0,6—0,9% zu hohe Werte für H_2SO_4, w
setzt wurde. Vf. entscheidet sich daher betr. der Kontro
gunsten des ersteren. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 682. Au

Fred. J. Pope, *Bestimmung von Sulfiden in Calc*
Menge Calciumcarbid wird in ein mit Scheidetrichter u
sehenes ERLENMEYER-Kölbchen gegeben, das mit zwei
bunden ist. Man läfst zunächst so lange W. einfliefsen
ist, und darauf 25—40 ccm 1 : 3 verd. H_2SO_4. Nach ge
durch den App., um die letzten Reste des H_2S zur Abso
halt der Waschflaschen wird filtriert, PbS ausgewasche
gebracht und in 100 ccm desselben (vergl. S. 687) Pb
As_2O_3 und J bestimmt. Vf. fand in einer Probe 3,37 u
Frage offen, ob unreines Calciumcarbid nicht aufser H
Prodd. entwickelt. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 740—41. Aug
School of Mining.)

A. A. Bennet u. L. A. Placeway, *Quantitative Best*
Chlor, Brom u. Jod, in Gemengen ihrer binären Verbind
HART 1885 zur qualitativen Trennung von Cl, Br u. J a
tativen Scheidung heran. Zum Freimachen des J diente
alaunlsg. Die verwendete $KMnO_4$-Lsg. war gesättigt, weil
Fe^{III} wieder oxydiert werden mufste. Zur Absorption von
KJ-Lsg., von der 35 ccm in die Vorlage gegeben wurde.
500 ccm-WURTZ-Flasche benutzt, deren seitliches Rohr d
gesetzt war. Der Kühler trug eine so lange innere Röhr
im passenden Winkel in die Vorlage mittels Stopfens ein
das Rohr in die Absorptionsfl. hineintauchte. Als Vorla
Rohr von 250 ccm Inhalt. — In den Destillationskolbe
Eisenalaunlsg. u. verd. mit W. auf 200 ccm, läfst die Ha
hinzu, erhitzt zum Sd. und erhält 25 Min. im Sd. Um
setzt man 15—20 Glasperlen hinzu. Nach Beendigung
den Destillierkolben vom Kühler, spült letzteren mit war

ndet nunmehr eine neue Vorlage wie bei der J-Absorption mit dem
setzt man 35 ccm $KMnO_4$-Lsg. zu dem Inhalt des Destillierkolbens,
d destilliert alles Br durch 25 Min. langes Sd. über. Wo es nicht
ltate ankommt, genügt 5 Min. langes Sd. vollständig. Der Inhalt
bens wird nach Verjagen allen Br's in ein Becherglas gegeben, das
MnO_4 durch $FeSO_4$ reduziert und die Lsg. durch genügende Mengen
wärmen geklärt, darauf abgekühlt, auf ein bestimmtes Volum gebracht
iquoten Teil der Lsg. Cl durch $AgNO_3$ gefällt. — Die Resultate des
äufserst befriedigend u. können für technische Zwecke im Einzelfalle
n. erlangt werden. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 687—92. Aug. [6/6.]
ricult. College.) HEFELMANN.

r, *Die Bestimmung der Phosphorsäure in Präcipitaten.* Der Wert
ls Düngemittel gründet sich darauf, dafs sie die Phosphors. als Di-
enthalten sollen. Vf. verwandte deshalb zum Lösen konz. Salzs.
wurden auf diese Weise in einem Präcipitat 31,10% P_2O_5 mit Hilfe
le ermittelt, während in einem zweiten Aufschlufs, zu dem Salpeters.
en war, 33,00% P_2O_5 gefunden wurden. In der salzsauren Lösung
den 1,90% erst nach dem Aufkochen mit Schwefels. oder nach dem
it Salpeters. durch Magnesiamixtur zu fällen. — Die Erklärung hier-
ziemlich hohen Gehalt des betr. Präcipitats an Pyro-, resp. Meta-
hen. Vf. stellte Unterss. an mit reinem Monocalciumphosphat, welches
steigender Temperatur längere Zeit bis auf 250° erhitzt wurde, und
m aus annähernd gleichen Teilen Pyro- u. Metaphosphat bestehenden
% der Gesamtphosphors. beim Kochen mit konz. Salzsäure nicht in
übergeführt wurden. Vf. untersuchte weiter drei von der Firma L. R.
ebeck gelieferte Präparate, von denen das eine ein sehr gutes, sehr
netes Präcipitat (A), das zweite ein ungetrocknetes (M), das dritte ein
aber nur durch Dampfheizung getrocknetes Präcipitat (P) war. In
em zuerst untersuchten wurde P_2O_5 gleichmäfsig im Salzsäureauszug
der „Inversion" mit Salpeters. bestimmt, und aufserdem die Citrat-
WAGNER ermittelt. A und M zeigten keine Differenz vor und nach
, enthielten somit keine Pyrophosphate. P dagegen zeigte einen solchen
Ein Vergleich aller vier Präparate zeigte, dafs mit der Zunahme des
yrophosphaten die Citratlöslichkeit gleichmäfsig abnimmt. (Landw.
57—60. 24/8. [Mai]. Jena. Landw. Vers.-Stat. u. agrikult.-chem. Lab.
HAEFCKE.

din u. **R. Grimwood**, *Analyse des Mörtels.* In England fordert man
n Kalkmörtel, dafs derselbe aus frischgebranntem Kalk und reinem,
oder Kies ohne erdige Teile im Verhältnis von 1 Tl. Kalk mit 3 Tln.
besteht. Für die Darst. von Cementmörtel ist nur Portlandcement
wertiger anderer Cement nach erfolgter Prüfung durch den Aufsichts-
ssen, der mit reinem, scharfen Kies im Verhältnis 1 : 4 gemischt wird.
rf der Wände soll aus 1 Tl. Kalk und 3 Tln. Sand bestehen, die mit
gemischt werden; auch Portland-, KEENE's, Parian, Selenitic Cement
Auch hier verlangt man reinen, scharfen und lehm- u. erdfreien Sand
nnten Kalk. 1. Erdige Teile. Gute Mörtel zeigten 1,5; 2,1; 0,14;
4; 0,96; 0,85 und 0,70% erdige Teile, schlechte Mörtel dagegen 4,9;
14,7; 13,7; 7,4; 10,4; 8,1 und 12,3%. — Lösliche SiO_2. Portland-
7—20, im Mittel 18% in HCl l. SiO_2, guter Cementmörtel im Mittel
In Handelsware fanden sich 3,25; 2,5; 3,25 u. 2,25% l. SiO_2. Guter
gab Spuren bis 1,1% l. SiO_2, Handelsware 0,7—0,9%. — 3. CO_2. Gute

Kalkmörtel zeigten nach drei Monaten 1,02—1,36% CO_2, Cementmörtel 1,04—2,86% CO_2. Frische Kalkmörtel ergaben nur 0,3—0,4% $CaCO_3$, Handelsware dagegen 4,5 bis 8,9% $CaCO_3$. Der $CaCO_3$-Gehalt giebt allein schon einen Wertmesser für Mörtel ab und giebt Aufschlufs, ob der verwendete Kalk frisch u. genügend gebrannt ist. — 4. Verhältnis von Volum u. Gewicht des Kalkmörtels. Da die englischen Vorschriften über die Mörteldarst. Volumteile, nicht Gewichtsteile angeben, so müssen die Gewichtsprozente auf Volumprozente umgerechnet werden. Praktisch zuverlässige Resultate erhält man, wenn man das Gewicht des CaO um $^1/_4$ vermehrt, um auf Handelskalk, der meist 80% CaO enthält, umzurechnen. — 5. Verhältnis von Volum u. Gewicht von Cementmörtel. Bei Umrechnung von Gewichtsprozenten in Volumprozente Cement mufs man erstere Zahl um $^1/_9$ erhöhen. Gleiche Volume gewaschener, trockener Sand und Portlandcement von D. 3,15 wiegen 21,7 und 19,3 g. — 6. CO_2-Absorption nach der Mörteldarst. Dieselbe ist sehr gering und verursachte in einem Falle nur eine Erhöhung des CaO_2 um 0,21%. — Die Analyse des Mörtels bietet keine Schwierigkeiten. W. wird durch Trocknen von 10 g Mörtel im sd. Wasserbad bestimmt, Hydratw. und CO_2 zusammen durch Kaustizieren einer weiteren Probe, erdige Teile durch Übergiefsen von 10 g mit 10%ig. HCl und 1 Min. langes Stehenlassen und Umrühren der M. u. Dekantieren der aufgeschlämmten erdigen Teile durch wiederholtes Behandeln des Sandrückstandes mit HCl etc. (Analyst **21**. 197—204. [3/6.* London].) HEFELMANN.

Thomas S. Gladding, *Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten nach der Ammoniumacetat-Methode.* Vf. bricht eine Lanze für die alte Ammoniumacetat-Methode, welche durch das GLASER'sche Verf. fast ganz verdrängt worden ist. Das Verf. erzielt nicht nur eine scharfe Abscheidung von Eisen und Thonerde vom Ca-Phosphat, sondern liefert auch ein neutrales Phosphat von einheitlicher Zus., in dem Eisenoxyd und Thonerde genau bestimmt werden können. Giefst man eine wenig Fe- und Al-Phosphat neben viel $Ca_3P_2O_8$ enthaltende, schwach saure Lsg. allmählich in eine konz. schwach essigsaure NH_4-Acetatlsg. ein, so werden beim schwachen Erwärmen Fe und Al als Phosphate gefällt. Der Nd. enthält jedoch mehr oder weniger $Ca_3P_2O_8$, welches erst durch wiederholte Fällungen beseitigt wird. Bei Ggw. von überschüssiger P_2O_5 in der schwach sauren Lsg. besitzt das Al-Phosphat stets die Zus. $AlPO_4$ und das Fe-Phosphat die Zus. $FePO_4$. — Vf. schlägt folgendes Verf. ein. 4 g der fein gemahlenen Probe werden mittels Magnets von met. Fe aus dem Mörser befreit und $^1/_2$ Stunde mit 30 ccm 1 + 1 verd. HCl bis nahe zum Sd. erhitzt, wobei Pyrite nicht gel. werden. Man filtriert, wäscht aus, bringt das Filtrat in einen 200 ccm-Kolben, fügt wenig HNO_3 zu, sd. die Lsg. behufs Oxydation des FeO, kühlt ab und füllt zur Marke auf. 25 ccm = 0,5 g Substanz werden mit konz. NH_3 fast neutralisiert, bis sich der Nd. nur schwer löst, darauf die Lsg. gekühlt und die Neutralisation mit verd. NH_3 vollendet, bis der Nd. nicht mehr verschwindet. Nun fügt man unter Umrühren tropfenweise verd. HCl hinzu. In 15 ccm einer bereitstehenden konz. Ammonacetatlsg. und 5 ccm Essigs. (Die NH_4-Acetatlsg. wird durch Neutralisieren von 30%iger Essigs. mit konz. NH_3 erhalten) läfst man nun die saure Phosphatlsg. in dünnem Strahl unter stetigem Umrühren einfliefsen, digeriert die Lsg. $^1/_2$ bis 1 Stde. bei 60°, bis die überstehende Fl. klar, und der flockige Nd. gut abgesetzt ist. Man filtriert den Nd. ab und wäscht einmal mit 10%iger NH_4-Acetatlsg. aus. Den Nd. l. man auf dem Filter mit einigen Kubikzentimetern 1 + 4 verd. h. HCl, läfst die Lsg. in das erste Becherglas zurückfliefsen, fügt 1 g NH_4-Phosphat hinzu, neutralisiert mit NH_3, löst den Nd., wie oben, in verd. HCl und giefst die Lsg. in eine Lsg. von 15 ccm NH_4-Acetatlsg. und 5 ccm Essigs. etc. und wiederholt das ganze Verf. noch ein 3. oder 4. Mal. Fe im Phosphatnd., der jetzt frei von Ca ist, wird titrimetrisch bestimmt und ebenso im Mineral-

phosphat selbst. (J. Amer. Chem. Soc. 18. 717—21. Aug. [30/6.] New-York City Lab. v. STILLWELL & GLADDING.) HEFELMANN.

Thomas S. Gladding, *Neue Methode zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten.* Weit schneller als die im vorigen Referat beschriebene Methode arbeitet folgende Modifikation, welche auf der Trennung des Al_2O_3 vom $Ca_3P_2O_8$ und Fe durch überschüssige KOH-Lsg. beruht. Die Lsg. des Phosphats geschieht, wie im vorigen Referat beschrieben wurde, alsdann läfst man 50 ccm (1 g entsprechend) in 20 ccm 50%ig. KOH-Lsg. (vorher durch $Ba(OH)_2$ gereinigt) fliefsen, erwärmt eine Stunde auf 70° unter gelegentlichem Umrühren, läfst den Nd. absitzen, dekantiert die Fl. auf ein grofses Filter, sammelt den Nd. auf dem Filter u. wäscht 2—3-mal mit h. W. aus. Zum Filtrat setzt man 1 g $(NH_4)_2HPO_4$, säuert mit HCl an, giebt NH_3 bis zur bleibenden Fällung zu, l. den Nd. in verd. HCl, Tropfen für Tropfen, setzt 15 ccm neutrale NH_4-Acetatlsg. u. 5 ccm 30%ig. Essigs. zu, erwärmt $^1/_2$ Stunde auf 70°, filtriert den Nd. ab, wäscht 5—6mal mit 10%ig. h. NH_4-Acetatlsg. aus u. behandelt den Nd. wie üblich weiter. Der Nd. ist reines $AlPO_4$. Fe_2O_3 wird volumetrisch mit $K_2Cr_2O_7$ in der Lsg. des durch KOH-Lsg. erzeugten Nd. von $Fe(OH)_3$ und $Ca_3P_2O_8$ bestimmt und aufserdem nach gleicher Methode in einer Lsg. von 5 g Substanz in 1 + 1 verd. HCl. (J. Amer. Chem. Soc. 18. 721—24. August. [30/6.] New-York. City. Lab. von STILLMAN & GLADDING.) HEFELMANN.

Fred. J. Pope, *Volumetrische Bestimmung des Bleies.* Das Prinzip der neuen Methode ist folgendes: Pb wird zunächst in $PbSO_4$ übergeführt und dann in Pb-Acetat. Auf Zusatz von überschüssigem $K_2Cr_2O_7$ wird alles Pb als $PbCrO_4$ ausgefällt und der Überschufs an $K_2Cr_2O_7$ durch überschüssige As_2O_3 reduziert und endlich der Überschufs an As_2O_3 mit J zurückgemessen. Die Normallsgg. sind bis auf die $K_2Cr_2O_7$, welche ca. 5 g im Liter enthält, $^1/_{10}$ normal. — Ausführung. 3—7 g Pb-Erz werden in einer tiefen Porzellanschale mit W. angefeuchtet und für jedes Gramm Erz mit 4—5 ccm eines Gemisches von 2 Vol. H_2SO_4, 3 Vol. HNO_3 und 1 Vol. W. übergossen. Nachdem die heftige Rk. nachgelassen hat, verdampft man so weit als möglich zur Trockne, füllt die Schale mit W. und läfst nach gutem Umrühren 2—3 Minuten stehen. Man filtriert, wäscht den gröfsten Teil der Säure aus, giebt Filter samt Nd. in einen 300—400 ccm-ERLENMEYER-Kolben und neutralisiert etwa noch vorhandene freie Säure mit verd. NH_3. In die Porzellanschale läfst man dann 15 ccm konz. NH_4-Acetatlsg. fliefsen, säuert mit Essigs. an, verdünnt mit dem gleichen Vol. W., sd. 2—3 Min. lang und giebt die Lsg. in den Erlenmeyerkolben, dessen Inhalt man 7—10 Minuten lang unter häufigem Umrühren kocht. Nach dem Abkühlen und Neutralisieren mit NH_3 setzt man 100 ccm titrierte $K_2Cr_2O_7$-Lsg. zu u. rührt gut um, filtriert durch ein mit verd. NH_3 oder NH_4-Acetat angefeuchtetes Filter in einen $^1/_2$ l-Kolben und wäscht den Nd. mit h. W. aus, füllt das Filtrat bis zur Marke auf und giebt 100 ccm desselben in eine $^1/_2$ l-Porzellanschale, wo man 10 bis 20 ccm $^1/_{10}$ N.-As_2O_3 zusetzt. Man säuert deutlich mit 40%ig. H_2SO_4 an u. rührt um, bis die gelbe Farbe verschwindet, oder die Fl. eine grüne Farbe angenommen hat. Alsdann neutralisiert man mit konz. $NaHCO_3$-Lsg. und fügt noch 50 ccm im Überschufs hinzu, verd. die tief dunkelgrüne Fl. mit W., fügt Kleisterlsg. hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ N.-J-Lsg. bis zur Blaufärbung. — Die Beleganalysen weisen befriedigendste Resultate auf. (J. Amer. Chem. Soc. 18. 737—40. Aug. [21/5.] Kingston. Ontario. School of Mining.) HEFELMANN.

Thomas B. Stillman, *Über die Löslichkeit von Wismutsulfid in Natriumsulfid mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung kleiner Wismutgehalte in Antifriktionslegierungen.* In Antifriktionslegierungen pflegt man allgemein Blei, Kupfer und Wismut von Antimon, Arsen und Kupfer durch Natriumsulfidlsg. zu trennen.

Bei einer sehr Bi-armen Legierung war in dem Gemenge der unl. Sulfide kein Bi zu entdecken. Blinde Verss. mit reinen Bi-Lsgg. zeigten, dafs Bi_2S_3 nicht unerheblich l. in Na_2S-Lsgg. ist, so dafs z. B. in 75 ccm Na_2S-Lsg. vom D. 1,06 eine 0,031 g Bi_2O_3 entsprechende Menge Bi_2S_3 gelöst werden. Bei Einwage von 1 g Legierung können unter diesen Umständen 3% Bi gel. werden. (J. Amer. Chem. Soc. **18.** 683 bis 684. August. [16/6.] Stevens. Inst. of Technol.) HEFELMANN.

W. Borchers, *Apparat zur Ausführung von Richards' Verfahren der Scheidung von Gold und Silber durch Verflüchtigung.* RICHARDS hat gezeigt, dafs bei etwa 1500° Ag vollständig aus Ag-haltigem Au verflüchtigt werden kann (S. 363). Zur Vornahme dieser Operation hat Vf. einen elektrischen Ofen konstruiert. Zwischen zwei etwa 40 mm dicke horizontale Kohlenstäbe, welche mittelst Schrauben vorwärts bewegt werden können, ist ein zum Teil ausgehöhlter Kohlenstab von 6—8 mm Dicke eingeklemmt. Diese 3 in einer Geraden liegenden Kohlenstäbe sind in einen kleinen Chamottetiegel eingefügt. Die Metallprobe wird in die eventuell mit MgO ausgefütterte Aushöhlung des 3. Kohlenstabes gebracht, in das Tiegelinnere einige Stücke Holzkohle gegeben, um zu schnelles Verbrennen dieses Kohlenstabes zu verhindern, und ein Strom den Kohlenstäben zugeleitet, welcher an der ausgehöhlten Stelle 5 Amp. pro 1 qmm Querschnitt liefert. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **3.** 85 u. 86. 20/8. Duisburg.) SCHMITZ-DUMONT.

M. Vogtherr, *Zur Vorprüfung von Butter und Fetten.* 1. 5 g Butter (oder Fettsubstanz) werden mit 10 ccm konz. H_2SO_4 (D. 1,835) gut verrührt, bis (event. nach Zusatz von 1—2 Tropfen W.) die M. geschmolzen ist, u. dann vorsichtig über kleiner Flamme erwärmt. Enthält die Butter NaCl, so entwickelt sich HCl unter Schäumen. Sowie beim Erhitzen SO_2-Entw. auftritt, entfernt man vom Feuer und läfst erkalten (leichte Schaumbildung), wobei man folgende Erscheinungen beobachtet: Reine Butter nimmt Kirschsaftfarbe an, Schaum rosenrot. — Margarine wird verschieden braunrot u. streifig, Schaum hellbraun. Schweineschmalz gelbbraun, Schaum gelb. Gemische von Butter mit Margarine oder Schmalz geben braunviolette Mischfarben. Bayrische Schmelzbutter und über freiem Feuer geschmolzene Molkereibutter geben keine violette, sondern braune Farbe.

2. Wenn die mit H_2SO_4 behandelte Mischung ca. eine Stunde gestanden hat u. vollständig erkaltet ist, so setzt man 20 g W. hinzu und rührt $^1/_2$ Min. rasch durch. Bei reiner Butter haben die nun abgeschiedenen Fettss. graue Farbe und flockige Beschaffenheit; meist schmelzen sie hierbei zu einer dunkelgrauen, langsam erstarrenden, intensiv riechenden Fl. — Schmelzbutter u. selbstgeschmolzene Butter verhalten sich ebenso. Margarine scheidet eine hellbraune, goldcreamartige, wenig riechende und ziemlich rasch u. fest erstarrende M. ab. Gemische von Butter u. Margarine halten die Mitte.

Vf. hat noch andere Fette auf dieselbe Weise untersucht u. folgendes gefunden: Schweineschmalz (selbst ausgeschmolzen, Radbruchfett, amerikan. Speckfett) färbt sich mit k. konz. H_2SO_4 gelb, wie reine Butter, beim Erhitzen gelbbraun werdend; die Fettss. scheiden sich als sehr voluminöse, nicht schmelzende Flocken ab, deren hellbraune Farbe allmählich in Rosa übergeht. Gänsefett wird mit k. und h. H_2SO_4 rotgelb; die Fettss. bilden eine bräunlichweifse, nicht schmelzende und bald violett werdende M. — Rindstalg wird mit k. und h. H_2SO_4 gelbbraun, heller als Schmalz; die abgeschiedenen Fettss. sind voluminös flockig, werden jedoch nicht rosa. (Pharm. Centr.-H. **37.** 560—62. 20/8.) v. SODEN.

Ed. Späth, *Über den Nachweis des Mutterkorns im Mehl.* Die mkr. Methode ist die einfachste und beste, und wird die Isolierung des Mutterkorns aus dem Mehl vorteilhaft nach dem Verf. von WITTMACK wie folgt ausgeführt: In eine 20 cm lange

u. $2^1/_2$ cm breite, an einem Ende sich verengende Röhre (der engere Teil ist 3—4 cm lang, $^3/_4$—1 cm breit und mit einem Korkstopfen verschlossen) kommen 20 g des zu untersuchenden Mehles u. so viel Chlf., dafs die Röhre $^3/_4$ voll ist. Nach tüchtigem Schütteln wird die Röhre ganz voll mit Chlf. gefüllt und in einer Centrifuge 2 bis 3 Minuten ausgeschleudert, wobei sich die Mutterkornteile oben auf dem Mehle oder auf der Chlf.-Schicht (je nach Einstellung der Centrifuge) mit den leichteren Mehlanteilen, wie Haaren, Kleiebestandteilen etc., abscheiden. Dieselben werden mittels eines Skalpells abgenommen und, wenn nötig, einer nochmaligen Behandlung mit Chlf. unterzogen, dann in einem Schälchen mit etwas W., dem einige Tropfen HCl zugesetzt waren, verkleistert. Bei Anwesenheit von Mutterkorn sieht man rotbraune Stückchen, welche mkr. in einer Chlorhydratlsg. betrachtet werden können. Enthält ein Mehl sehr wenig Mutterkorn, so wird man gröfsere Mengen ausschütteln müssen. Diese Methode eignet sich auch zur Prüfung von Roggenmehl auf Weizenmehl oder umgekehrt, wobei die verschiedene Beschaffenheit der Kleienbestandteile, namentlich der Haare, Aufschlufs geben kann. (Pharm. Centr.-H. **37**. 542—43. 20/8. Erlangen. Lab. d. Untersuchungsanstalt.) V. SODEN.

Hermann Fleck, *Trennung des Trimethylamins von Ammoniak.* Zum Nachweis des Trimethylamins von NH_3 haben verschiedene Autoren mit gutem Erfolg die differente Löslichkeit der salzsauren Salze in absol. Alkohol, auch in A.-Ä. benutzt. DUVILLIER und BUISINE dagegen extrahierten die gemischten Sulfate beider mit absol. A., um aus technischem Trimethylamin reines darzustellen. Dieses Verfahren benutzte Vf. wie folgt: Die gemischten Hydrochloride werden wiederholt mit Teilen von dem fünf- oder sechsfachen Vol. sd. absol. A. extrahiert, das Lösungsmittel in einem $^3/_4$ l-Destillierkolben abdestilliert und der Rückstand nach Übersättigen mit NaOH-Lsg. zum Austreiben der Gase gekocht. Man fängt dieselben in einem grofsen Quantum W. auf, setzt Lackmus hinzu und titriert genau mit verd. H_2SO_4. Die Fl. wird zur Trockne verdampft und mit 1 l k. absol. A. extrahiert, worin sich Trimethylaminsulfat l., während $(NH_4)_2SO_4$ ungel. bleibt. Der A. wird abdestilliert, der Rückstand in eine tarierte Schale gegeben, getrocknet und gewogen. Das Verfahren arbeitet quantitativ. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 670—72. Aug. [8/5.].) HEFELM.

H. Ritthausen, *Über die Berechnung der Proteïnstoffe in den Pflanzensamen aus dem gefundenen Gehalte an Stickstoff.* Dem Vorschlag von HENNEBERG folgend, berechnet man heute fast durchweg noch in Pflanzensamen oder deren Abfällen bei der Verarbeitung auf Fette, Öle, Stärke, Spiritus, Bier den Gehalt an Proteïnkörpern dadurch, dafs man den analytisch festgestellten Gehalt an N mit 6,25 multipliziert. Wir wissen aber heute, dafs die Annahme des mittleren Gehaltes der Pflanzenproteïnkörper an Stickstoff = 16,00% eine falsche ist, dafs vielmehr der Gehalt reiner Substanzen an N = 16,66—18,4% ist. Vf. stellt in einer übersichtlichen Tabelle die Hauptergebnisse der bisher ausgeführten Unterss. über die Zus. der Eiweifskörper der Pflanzensamen zusammen. Dieselbe ergiebt für die Getreidearten und die hier gebauten Hülsenfrüchte im Durchschnitt einen Stickstoffgehalt der Proteïnkörper von etwa 17,6%, für die Ölsamen im Mittel etwa 18,2%, woraus sich als Faktoren zur Berechnung des Proteïns für Getreide- und Hülsenfruchtsamen 5,7, für Ölsamen u. Lupinen 5,5 ergeben. Eine Ausnahme von der Regel machen nur Gerste, Mais, Buchweizen, Sojabohnen und weifse Bohnen (Phaseolus), für welche als mittlerer Gehalt des darin vorkommenden Proteïnstickstoffs 16,66% oder der Faktor 6,00 anzunehmen ist, und bei Ölsamen, Raps, Rübsen (Brassica) u. Candlenuts, für welche derselbe Faktor 6,00 als der geeignetste erscheint. Vf. weist in einer weiteren Tabelle nach, zu wie grofsen Fehlern man bei Verwendung des bisher üblichen Faktors 6,25 kommt, u. tritt warm für die korrigierte Berechnung der Proteïnstoffe ein. (Landw. Vers.-Stat. **47**. 391—400. 24/8.) HAEFCKE.

E. Langbein. *Untersuchung der Handelss*
vierischen Bombe. Die Saccharine des Handels en
Anhydrid der o-Sulfaminbenzoës. als wechselnde
Die vom Vf. mit absolut reinen Substanzen a
der kalorimetrischen Bombe 1 g o-Sulfaminbe
p-Sulfaminbenzoës. 4397,3 cal. Da die Bestimmu
Bombe bis auf 1 cal. genau sind und auch be
Beobachter nie um mehr als 1 cal. differieren, s
445,8 cal. zwischen dem o-Anhydrid und der p
übereinstimmende Bestimmung von selbst kleine
Hilfe der Bombe ermöglicht. Gemische der re
enthaltend, gaben Wärmewerte, aus welchen 49,1
neten. Um für sehr geringe Mengen der p-Säur
höhen, wird das fragliche Saccharin zu einer ent
in Aceton gelöst und die Lsg. mit PAe. bis zur
Der Nd. enthält die gesamte Menge p-Säure und
p-Verb. angereicherte Saccharin wird gewogen, ei
der ermittelte Gehalt an p-Säure auf das ursp
Eine in dieser Weise ausgeführte Bestimmung e
verwendet die BERTHELOT'sche Bombe in der Mo
emailliert statt platiniert). Zur erforderlichen exak
der Bombe ist hier nur die Verbrennung absolut
kanntem Wärmewert brauchbar (z. B. Champher
5231,4 cal.; Hippurs. 1 g = 5668,2 cal.; Benzoin
dige Verbrennung der reinen p-Sulfaminbenzoës. k
die Substanz nicht wie sonst zusammengepreſst, so
hohen Platintiegel in die Bombe gebracht und die
wogenen Naphtalinkrystalles als Zündmittel von
übertragen wurde. Die oben gegebenen Werte für
auf konstantes Volum und die Endprodd. CO_2, f
Abzug wurde gebracht die Verbrennungswärme de
wärme des N_2O_5 (entstanden durch Oxydation des im
Als Thermometer wurde ein BECKMANN'sches von
nutzt, welches sichere Schätzung von $^1/_{1000}$° ermögl
Handelssaccharinen nach vorstehender Methode zu
Sulfinid absolut rein, swl., 550 mal so süſs wie Z
Fabrik v. HEYDEN, Radebeul-Dresden. Feuchtig
frei von p-Säure. — *Krystallose,* Krystall-Zuckerin
Zucker, ll., obsolut rein und frei von nicht süſsende
Nachfolger, Radebeul bei Dresden. Die aus diesem
ausgefällte S. erwies sich als aschefreies, reines o-
Raffiniertes Saccharin, 500 mal so süſs wie Zucker
Salbke-Westerhüsen a. E. Feuchtigkeit 0,26 %,
p-Säure. — *Sucrin,* Süſsstoff BAYER, rein, von Far
u. Co., Elberfeld, 550 mal so süſs wie Zucker. Fe
war frei von p-Säure. — *Süſsstoff Monnet I.* GILL
à Lyon. Feuchtigkeit 0,05 %, Asche 0,04 %, frei von
mit den von R. HEFELMANN (**96**. I. 1231; II. 192)
überein. (Z. Angew. Ch. **1896**. 486—94. 15/8. Leipzig

Vorschriften *für die chemische Untersuchung*
vom Bundesrate in der Sitzung vom 11. Juni 18

chemischen Untersuchung von Wein. (Z. Angew. Ch. 1895. 498—510. 15/8. [25/6.] Berlin.)
SCHMITZ-DUMONT.

Eduard Spaeth, *Über Untersuchungen von Mehl u. über das Fett von Weizen- und Roggenmehl.* Vor zwei Jahren (94. II. 117) zeigte Vf., daſs aus dem in jedem Mehle vorhandenen Fettgehalte, bezw. aus dem Verhalten des isolierten Fettes Schlüsse gezogen werden könnten, ob einerseits reine Mehle, ob Weizen- oder Roggenmehle, und ob andererseits feinere oder gröbere Mehle vorliegen. Weitere Unterss. führten zu nachstehenden Endergebnissen: 1. Zur Bestimmung des Fettgehaltes in Mehlen, sowie in Vegetabilien überhaupt, eignet sich als Extraktion nur leicht sd. PAe. Die Fettbestimmung vermag über den Feinheitsgrad eines Mehles Aufschluſs zu geben, da der Fettgehalt mit der Zunahme der Kleienbestandteile, also in den gröberen Mehlen, in einem gewissen Verhältnis steht. — 2. Das im Mehlkörper des Weizenmehls vorhandene Fett zeigt eine andere Zus., als das in den Schalenteilen vorhandene; letzteres ist reicher an ungesättigten Fettss. Vielleicht hat das im Mehlkörper vorhandene Fett eine Polymerisation oder Oxydation infolge Ablagerung von Reservestoff erfahren. — 3. Die Fette des Weizen- und Roggenmehles weisen eine ziemliche Verschiedenheit auf, und kann dieser Unterschied sogar zur Identifizierung dienen, wenn sehr feine Mehle vorliegen; ein Nachweis von Mischungen der gröberen Weizen- und Roggenmehle ist durch Unters. des Fettes (Jodzahl) nicht möglich. Die Brechungsindizes der Fette des Weizens verhalten sich verschieden; die der Fette aus Weizenmehl stehen im umgekehrten Verhältnis zur Jodzahl, die der Roggenmehlfette nehmen mit der gröberen Beschaffenheit der Mehle zu. — 4. Beim stärkeren Austrocknen des Mehles sowohl, wie bei längerem Erhitzen des Fettes (auch anderer pflanzlicher und tierischer Fette) wird das Jodabsorptionsvermögen des Fettes durch Polymerisation der ungesättigten Fettss. stark beeinfluſst und stark erniedrigt. Das Ausziehen des Fettes erfolgt am besten auf k. Wege (durch Ausschütteln von 50 g Mehl mit 150 ccm PAe., Abgieſsen der Lsg. in ein weites Rohr und Zentrifugieren zur Beseitigung feiner Mehlteilchen) und Verjagen sowie Trocknen des Fettes im Wasserbade unter Durchleiten von H. — 5. Das Fett aus altem, feucht gewordenem Mehle zeigt eine niedrigere Jodzahl, als das aus normalem Mehle. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 3. 251—59. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt.)
HEFELMANN.

Litteratur.

Ahrens, Dr. F. B., a. o. Prof. an der Univ. Breslau. Handbuch der Elektrochemie. VII u. 540 S. mit 281 Abbildungen im Text. Stuttgart 1896. F. ENKE. Preis 13 Mark.

Vf. hatte sich die Aufgabe gestellt, in vorliegendem Werke eine Chemie auf elektrischer Grundlage aufzubauen, ein Hand- und Lehrbuch für alle zu schaffen, die sich mit elektrochemischen Studien beschaffen wollen. Diese Aufgabe ist recht glücklich gelöst worden durch umfassende, das Wesentliche zu Gunsten der Lehrzwecke des Buches ausführlich behandelnde Bearbeitung des vielseitigen Stoffes. Im 1. Teile wird die physikalische Grundlage der elektrochemischen Arbeiten, die Stromquellen, elektrischen Einheiten und deren experimentelle Bestimmung, die elektrolytischen Theorien und Gesetze in knapper, klarer Form, dem Leser geboten und besonders den experimentellen Bedürfnissen durch ausführliches Eingehen auf App. in Wort und Bild Rechnung getragen. Vielleicht hätte hier auch der „Drehstrom“ eine kurze Beachtung verdient. Der zweite Teil bringt zunächst einen geschichtlichen Überblick über die Entwicklung der Elektrochemie. Dann folgt das Gesamtgebiet der Elektroanalyse, worin nicht bloſs analytische Vorschriften zusammengetragen sind, sondern auch bewährte App. und Laboratoriumseinrichtungen für

Elektroanalyse besprochen werden. Es würde vielleich
wenn auch die Laboratoriumseinrichtung für andere elekt
Art der Abhandlungen von KRÜGER in der Elektrochem.
behandelt worden wäre, obwohl bei den einzelnen Elemen
zwecken im Laboratorium ab und zu Rücksicht genomm
den Abschnitte beschäftigen sich mit der anorganischen,
wobei in ersterer aus selbstverständlichen Gründen die
hervortritt. Es möge erwähnt sein, daſs im Abschnitt ,
Reinigung mittels Elektrizität gebührend berücksichtig
scheinen dem Referent im Verhältnis zu der sehr entwick
lytischen Gewinnung zu kurz behandelt. Vielfach werde
die Gestehungskosten der elektrolytisch gewonnenen Pr
Angaben über die Ausdehnung und Produktion bei den
welche auch dem nicht technischen Leser als Maſsstab fü
der elektrochemischen Prozesse sicher willkommen wären.

Im letzten Abschnitt findet die Anwendung des elekt
saftreinigung, in der Gärungsindustrie und bei der Gerbu
hypothetischen Natur eine kurze Besprechung. Ohne
schnell und dauernd in Fachkreisen einbürgern.

Löffler, Dr. F., Geh. Med.-Rat und o. ö. Prof. an
Oesten, G., Oberingenieur in Berlin, **Sendtner, Dr. R.**
suchungsanstalt in München: Wasserversorgung, W
Wasserbeurteilung. Mit Beiträgen von Dr. TH. WE
des Handbuches der Hygiene). 85 Abb. im Text. gr.
1896. GUSTAV FISCHER. Mark 9 im Einzelverkauf, M
ganzen Werkes.

Das vorliegende Heft des WEYL'schen Handbuches
gesamte „*Wasserhygiene*" behandelt, ist von drei namhaft
G. OESTEN, der als früherer Oberingenieur bei den Berlin
Erfahrungen über die Wasserversorgungstechnik erworbe
arbeitung des technischen Kapitels: „Wasserversorgung"
Eigenschaften des W., die für die Versorgung notwendige
Wassergewinnung, die Wahl des Bezugsortes, die künstl.
W., die Maschinen- und Pumpenanlagen, die Aufspeich
Rohrnetzes und der Hausleitungen. Da wir für die
der Hygiene darauf angewiesen sind, in erster Linie di
u. OESTEN auf durchaus modernem hygienischen Standpu
Ausführungen, die zugleich seine reichen Erfahrungen k
viel zur Klärung der Meinungen beitragen.

Die chemischen Untersuchungsmethoden hat R. SEN
Aufgabe auf zwei Druckbogen in kurzer, aber doch zweck
geführt. — In sehr origineller Weise ist LÖFFLER bei
gangen. Er giebt uns nicht nur ein Bild von der Ent
Wasserorganismen, den hygienisch wichtigeren Arten de
Unters. darauf, sondern er belehrt uns in überzeugendste
bakteriologischen Forschung für die Wasserhygiene. Alle
dem Irrtum leben, als ob die Bakteriologie, wenn sie bei de
werden soll, einzig u. allein nur auf Zählen u. Sondern von
beruhe und zu keinen wichtigen Aufschlüssen führe, wer
Darlegungen ersehen, was der Bakteriologe anstrebt, u. w
die Bakteriologie für die Kontrolle von Wasserreinigungsverf
Linie in Frage kommt u. zu entscheiden geeignet ist, ob da
gelten muſs oder nicht. Von den übrigen Abschnitten se
hoben: Das W. in seinem Kreislauf u. die Mikroorganismen
Anschauungen über den Wert der bakter. Unters. für di
Verbreitung der Krankheiten durch das W. (zugleich m
weis von Krankheitserregern). — Verhalten der pathogene
mentelle Studien darüber, Einfluſs der Temperatur, des
Desinfektion der Anlagen etc.

des Werkes bildet die „Beurteilung des Trinkwassers", in die sich
rteilung auf Grund der Okularinspektion u. der chem. Analyse —
en nicht immer zutreffend]) — und LÖFFLER (Beurteilung vom sani-
te — [in mustergültiger Weise bearbeitet] —) geteilt haben. Die
mit ihren vielen Litteraturübersichten ist als unentbehrliches Hand-
buch sowie als Lehrbuch sehr zu empfehlen. p.

. J. von, Geschichte der Explosivstoffe. II. Die rauch-
lver in ihrer Entw. bis zur Ggw. Mit vielen Abb. 8°. XI u.
1896. ROBERT OPPENHEIM. Mark 10.

Teil des vorliegenden Werkes, über das wir 95. II. 471 berichtet
hr der zweite Teil gefolgt, der nicht minder fesselnd geschrieben ist,
s in die Litteratur der Chemie der rauchschwachen Pulver einführt.
ckt sich auf das sog. Salpeterpulver mit verringertem Schwefelgehalt
e des rauchlosen Pulvers und zugleich als erster Vers., die Fehler
pulvers zu beseitigen, Verss., welche sich bis in die Mitte des vor. Jahr-
erstrecken. Der chronologischen Reihenfolge entsprechend wird dann
er", das „Ammoniumnitratpulver", das „Pikratpulver", die Anwen-
ine, die Entdeckung der Schiefsbaumwolle durch SCHÖNBEIN ge-
it Begeisterung aufgenommene Entdeckung wird lange Jahre hindurch,
Österreich, mit grofser Zähigkeit für praktische militärische Zwecke
rvollkommnen gesucht, bis es endlich ABEL gelingt, das SCHÖN-
at haltbar zu machen und als Nitrocellulose der Sprengtechnik zu-
er an datieren die eigentlichen rapiden Fortschritte in der Herstellung
en Pulvers.

ngsweise, welche Vf. wählt, ist so verständlich gehalten, dafs selbst
ssanten Ausführungen folgen können, aber auch der Fachmann fin-
nd manches Neue auf dem Gebiete. Der reiche Inhalt, der geboten
fsigen Quellenstudium entsprungen. Selbst verfehlte Versuche der
fgeführt; es ist dies ein grofser Vorteil des Werkes, denn es wird
h viel Mühe, Zeit und Geld erspart. Kurz zusammengefafst, der
te Teil ist jedenfalls zu den besten Litteraturerscheinungen der
n. p.

. A. Darstellung der physikalischen Eigenschaften der
erbindungen $C_pH_qO_r$ als Funktion der Atomsumme oder
$p + q + r$. 8°. VI. und 224 SS. Berlin 1895 R. FRIEDLÄNDER
s 6 Mark.

durch die homologen Reihen der organischen Chemie gebotene Be-
ial über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den
depunkten sowie den Molekularvolumen im reinen Zustande und in
zahlreiche Forscher veranlafst, das diesen Beziehungen zu Grunde
eine Gesetz aufzusuchen. Indessen ist noch niemandem diese Auf-
Es mag dies daran liegen, dafs neben den additiven u. colligativen
die individuelleren konstitutiven Einflüsse sich bemerkbar machen u.
en Verbb. mehr als bei anderen, so dafs die bei vielen Verbb. mög-
e Berechnung der physikalischen Konstanten aus Molekulargewicht
etzung in einzelnen Fällen völlig versagt. Der Vf. schreibt dem
n Atomgewicht der Bestandteile einer Verb., d. h. den Quotienten
wicht u. Atomsumme eine gewisse Bedeutung für die physikalischen
er aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbb. zu.
ndere Elemente enthalten, wird statt der Atomsumme eine Zahl ge-
Multiplikation der Anzahl der Atome mit bestimmten Koeffizienten
g gebildet wird. Diese Koeffizienten, die *Densitätszahlen* der Ele-
C, H u. O gleich 1, für andere Elemente gröfser und immer ganze
ngt dem Vf., durch Einführung dieser Funktion eine grofse Anzahl
Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften nachzu-
durch sowie durch die gegebenen Zusammenstellungen und vielleicht
h die mifsglückten Versuche, die Ausnahmen und die Abweichungen
nftigen Theorie dieser Zusammenhänge wertvolles Material geliefert

werden. Der Störungen aber, die die vom Vf. gefundenen
brechen, giebt es aber zu viele, als daſs man von der Au
allgemeinen Naturgesetzes sprechen könnte. Namentlich is
sitätszahlen nicht so sicher dargethan, daſs man des Vfs.
tätszahlen einen Beweis für die Zusammengesetztheit der
sehenen Stoffe herzuleiten und Formeln für dieselben
C_7H_8O, gut heiſsen könnte.

Dannemann, Dr. Friedrich, Grundriſs einer G
wissenschaften, zugleich eine Einführung in da
wissenschaftlichen Litteratur. I. Band. Erläu
den Werken hervorragender Naturforscher. Mit
dergabe nach den Originalwerken. 8°. XII. und 375 SS.
Engelmann. Preis 6 Mark.

Es ist eines der gröſsten Verdienste der Philologie des
dadurch, daſs sie die Quellen der naturwissenschaftlichen E
der Alten zugänglich machte, die Möglichkeit für die groſs
wissenschaften im 16. und 17. Jahrhundert geschaffen zu
Teil auf jene Verdienste fuſsend, die Philologie noch wei
höheren Schulen fast ausschlieſslich beherrscht, so hat
wirkung, daſs der gröſste Teil der gebildeten Jugend d
Zeitalters heranwächst, ohne eine genügende Kenntnis de
Bedeutung derjenigen Wissenschaften zu besitzen, deren m
sie genieſst. Was dazu beitragen kann, das Verständnis f
zu vertiefen und die Achtung vor den bahnbrechenden N
verdient dankbare Anerkennung. In besonderem Maſse mu
den Werke gezollt werden, das in 62 gut gewählten und v
erläuterten Auszügen aus den Werken der hervorragendste
totеles und Archimedes bis auf Humboldt, Pasteur,
ein übersichtliches, gedrängtes Bild der gesamten naturwiss
giebt. Das Werk ist nicht nur zur Belebung des natu
richts der Jugend sehr zu empfehlen, sondern jedem F
Wissenschaft, der zu dem eingehenderen Studium der Ostw
Klassiker der exakten Wissenschaften nicht genügend Zeit

Patente.

Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy, Mannhe
azofarbstoffen mittels m-Phenylen-, bezw. Toluylenoxaminsä
azofarbstoffe des Patentes Nr. 86 791 während einiger St
mit verd. S. behandelt, so wird der Oxalsäurerest abgespalt
Farbstoffe, welche sich gut auf ungebeizter Baumwolle f
ragende Säure- oder Alkaliechtheit, sowie gute Wasch- un
Alle diese Farbstoffe lassen sich auf der Faser weiter dia
durch die Wasch- u. Lichtechtheit noch bedeutend erhöht
DRP. 86 792. 1/9. 94.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., M
blauer basischer Oxazinfarbstoffe. Farbstoffe von ähnlich
im Hauptpatent und dessen Zusätzen beschriebenen, lasse
alkylierten Nitrosoamidophenole oder -kresole durch die
ersetzt werden, welche in Patent Nr. 86 068 beschrieben si
stoffe entstehen auch bei Anwendung der Säurederivate je
nachträglicher Verseifung der gebildeten alkylierten Oxaz
457. DRP. 86 966. 16/3. 94. — VI. Zus.-Pat. zu 74 918. 2
V. Zus.-Pat. zu 82 922; vgl. C. **95.** II. 1103.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a/M., *Darstellung blauer basischer Oxazinfarbstoffe.* Im Patent Nr. 82 627 ist angegeben, dafs es unter bestimmten Bedingungen gelingt, Monoalkylamidokresole unter Vermeidung der Bildung von Nitrosaminen in Mononitrosoderivate überzuführen. Diese neuen Nitrosokörper — sowie die ihnen entsprechenden Azokörper — reagieren mit α-Naphtylamin und seinen Alkylsubstitutionsprodd. Es entstehen technisch wertvolle blaue basische Farbstoffe. (Patentbl. **17**. 470. DRP. 87 133. 28/11. 93. — III. Zus.-Pat. zu 75 753. 12/1. 92.; vgl. C. **94**. II. 720 und II. Zus.-Pat. zu 84 667; vgl. C. **96**. I. 1087.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a/M., *Darstellung eines basischen Farbstoffes der Pyrongruppe.* Durch Oxydation von Diäthyldiamidoditolylmethanoxyd wird ein neuer wertvoller Farbstoff erhalten, der die allgemeinen Eigenschaften der Pyronine zeigt. Er färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle in roten Tönen an und ist bedeutend gelbstichiger, als die Farbstoffe des Hauptpatentes. (Patentbl. **17**. 457. DRP. 86 967. 5/4. 95. — III. Zus.-Pat. zu 59 003. 27/6. 89.; vgl. C. **92**. I. 312 und II. Zus.-Pat. zu 84 955; vgl. C. **96**. I. 1087.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung violetter bis blauer basischer Farbstoffe aus alkylierten Safraninen und aromatischen Diaminen.* Safranine werden mit Diaminen in indifferenten Lsgg. unter Druck erhitzt. Als verwendbar haben sich die Farbstoffe aus am Stickstoff alkylierten Safraninen einerseits u. Diamidodiphenylmethan, Diamidoditolylmethan, Diamidodixylylmethan, p- und m-Phenylendiamin andererseits erwiesen. (Patentbl. **17**. 457. DRP. 86 971. 19/9. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.* Durch Kuppelung von (diazotierten) Amidoammoniumbasen der allgemeinen Formel (aromatisches Radikal) $<^{NH_2}_{N(Alk)_3X}$ mit Aminen oder Phenolen gelangt man zu wertvollen basischen Azofarbstoffen; sie können auf tannierte Baumwolle gefärbt werden und zeigen nicht die Säurempfindlichkeit der gewöhnlichen basischen Azofarbstoffe. Amidoammoniumbasen können auf verschiedene Weise dargestellt werden, z. B. durch Reduktion von Nitroammoniumbasen, oder auch durch Alkylieren von Diaminen, in denen eine Amidogruppe vor der Alkylierung, wie in den Acidyl-, Alkyliden- oder Azoderivaten, geschützt ist, und nachfolgende Regeneration jener Amidogruppe. Die erhaltenen Farbstoffe sind gelbe, rotgelbe oder braungelbe wasserlösliche Pulver, die auf tanningebeizte Baumwolle mit gelber, rotgelber oder braungelber Farbe aufziehen. (Patentbl. **17**. 470. DRP. 87 257. 23/4. 95.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung einer Sulfosäure der Malachitgrünreihe.* Tetramethyldiamidobenzhydrol wird mit m-Toluolsulfos. kondensiert u. die erhaltene Leukosulfos. durch Oxydation in einen blaugrünen alk. Farbstoff übergeführt, der die wertvolle Eigenschaft besitzt, bei künstlicher Beleuchtung seine Nüance nicht zu ändern. (Patentbl. **17**. 470. DRP. 87 176. 15/11. 95.)

N. Mac Culloch, Glasgow, *Herstellung von roter Eisenoxydfarbe.* Eisenhydroxyd wird in Ggw. von überschüssigem W. auf etwa 170° u. darüber so lange erhitzt, bis die Abspaltung des Hydratw. und die Umwandlung des Hydroxyds in wasserfreies Eisenoxyd erfolgt ist. Das durch vollständige Entwässerung von Eisenoxydhydrat in Ggw. von W. erhaltene Eisenoxyd ist infolge seiner physikalischen Eigenschaften (Farbenton und Deckkraft) vorzüglich als Farbe geeignet. (Patentbl. **17**. 470. DRP. 87 258. 14/7. 95.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Darstellung eines gelben Farbstoffes aus Toluylendiaminsulfosäure.* Durch Einw. der Tetrazoverb. der in dem Verf. des Hauptpatentes verwendeten Toluylendiaminsulfos. auf 2 Mol. m-Nitrophenylendiamin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1257) erhält man einen technisch brauchbaren, gelben, substantiven Baumwollfarbstoff. Der Farbstoff stellt ein hellbraunes Pulver dar, dessen wss. Lsg. gelb erscheint und, mit SS. versetzt, einen gelatinösen, gelben Nd. liefert. In salzsaurer Lsg. kombiniert, färbt der Farbstoff

ungebeizte Baumwolle rein gelb, während der in essigsa
stoff erheblich trübere Nüancen liefert. (Patentbl. **17**. 44
Zus.-Pat. zu 51 662. 21/4. 89.; vgl. C. **90**. II. 223.)

C. F. Hohenberg, Wittstock i. d. Mark, *Herstellung*
gegenstände. Die gereinigten Flächen der Metallgegenstän
büchsen, Puddingformen u. Aluminiumfeldflaschen, werde
mehrfachen Überzuge, bestehend aus einer Mischung von
und Eiweifs versehen, worauf der Überzug getrocknet un
W. oder Dampf ausgesetzt wird. (Patentbl. **17**. 443. DR

J. Schweig, Weifswasser, Oberlausitz, *Wasserglasa*
schrift Nr. 20 937 beschriebene feuerfeste Asbestfarbe,
mit Zusatz von Borax besteht, läfst sich durch einen Zus
verbessern. Sie erhält dadurch grofse Geschmeidigkeit,
Zerspringen der Farbe verhindert wird. (Patentbl. **17**. 4

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Scherin
wasser- und fettdichtem Papier. Man tränkt Papier, we
(Pergamentpapier), mit einer Lsg. von Pyroxylin in Essig
alkohol oder Aceton und A. Sehr starkes, anfangs sch
behandelt man vorher mit einer 3—5%igen Lsg. von Ku
Wirkung der Pyroxylinlsg. unterstützt. Das so behand
schen Zwecken und zum Verpacken, z. B. von Butter u.
dienen. (Patentbl. **17**. 451. DRP. 86 938. 27/7. 95.)

C. Hochstätter & Söhne, Darmstadt, *Herstellung*
Farbenbindemittel wird eine Mischung von Leimlsg. mi
in der Kälte mit Kaliumchlorat und Bors. behandelt ist
mit 1 kg chlorsaurem Kali und 1 kg Bors. u. läfst das G
wobei eine Oxydation des Leinöls stattfindet und inf
bildenden borsauren Kalis eine Emulsion des Leinöls ent
wird mit einer Lsg. von Harz in Terpentinöl versetzt u
mit den zum Bedrucken der Tapeten dienenden Farben
DRP. 86 812. 11/9. 94.)

C. Pieper, Berlin, *Verarbeitung von stickstoffhaltige*
und Koks. Die stickstoffhaltigen Körper, namentlich T
von aufsen erhitzten Retorten einem Schwelprozefs unte
Ausschlufs von Luft mit Wasserdampf in solcher Menge
stoff desselben im wesentlichen nur zur Bildung von An
der Wärmeverbrauch bei der gleichzeitig stattfindenden
so herabgesetzt wird, dafs die Reaktionstemperatur unt
peratur des Ammoniaks gehalten wird. Dem aus der Ret
von Ammoniak, Wasserstoff und Kohlens. wird das An
säurevorlage entzogen; in der Retorte verbleibt sticksto
447. DRP. 87 061. 28/6. 94.)

D. A. Peniakoff, St. Petersburg, *Darstellung von Sch*
Hauptpatent geht man zur Darstellung von Schwefela
sulfat aus. An dessen Stelle lassen sich aber nach v
die Manganate, Chromate und Phosphate verwenden.
aktion nach der Gleichung:

$$Al_2(PO_4)_2 + 4CS_2 = Al_2S_3 + P_2S_5$$

statt. (Patentbl. **17**. 562. DRP. 87 898. 11/6. 95. — Zus.
vergl. C. **95**. I. 943.)

Schlufs der Redaktion: den 8. Sept

ɟemisches Central-Blatt.

d II. Nr. 14. 30. September.

Apparate.

Das Termofon, ein neues Pyrometer. Das Termofon besteht aus
, Graphit oder einem anderen feuerfesten Stoff hergestellten Cylinder,
rum sich eine verschlossene Metallkapsel befindet, die eine kleine
rengstoffes von konstanter Explosionstemperatur enthält. Je nach
des Raumes, in den das Termofon gebracht wird, u. nach der Gröfse
ial des Termofons wird eine verschieden lange Zeit verstreichen, bis
eintritt. Die Formeln für die Berechnung der Temperatur aus der
twickelt. Den Apparaten wird eine Kurve beigegeben, aus der für
en Apparat die einer gewissen bis zur Explosion verstreichenden Zeit
Temperatur abgelesen werden kann. Vorausgesetzt wird, dafs das
es in den Ofen gebracht wird, eine Temperatur von 18—22° besitzt.
zeit ist auch von dem Medium abhängig, in welches das Termofon
u. man mufs verschiedene Skalen für Gas- und Metallbäder benutzen.
dem Apparate Temperaturen von 300—2000° und höher bestimmen
uigkeit von ± 20°. (Jern-Kont. Annaler **1896**; Berg.-Hüttenm. Ztg.
./7.) BODLÄNDER.

ey, *Ein selbstthätiger pneumatischer Rührer.* Man befördert die Auf-
ns in Kupferchloridchlorammoniumlsg. für die Kohlenstoffbestimmung,
rch die Fl. mittels einer Wasserstrahlpumpe einen Luftstrom saugt.
4. 63. 7/8.) BODLÄNDER.

nstein, *Ein neuer Rührer.* Derselbe besteht aus einem, wie Fig. 62
n, mittelweiten, unten offenen Glasrohr, welches an beiden Biegungs-
twa erbsengrofses Loch hat. Beim Rühren durch eine Turbine be-
rifugalkraft, dafs aus der mittleren Öffnung ein Gemisch der oberen
l. herausgeschleudert wird. (Chem.-Ztg. **20**. 630. Stettin.) ARENDT.

d **Rost**, *Neue Laboratoriumsapparate.* 1. Rückflufsdestillator
NIUS-OFFENBACH. Die Konstruktion ist aus Fig. 63 ersichtlich.
t bei geschlossenem Hahn *h* als Rückflufs, bei geöffnetem als Über-
- 2. Verbesserter Extraktionsapparat nach FRESENIUS-
besteht aus einem mit Heberrohr und oben mit zwei Ösen zu be-
rausheben versehenem Glascylinder. Derselbe steht mit Füfsen auf
herten Glasplatte, welche ihrerseits auf einer Einschnürung der Glas-
64, bezw. des Kolbenhalses in Fig. 65 ruht. — 3. Schüttelapparat
s und ROST, hauptsächlich für Bestimmung der citratlöslichen P_2O_5
len bestimmt. An einer horizontalen Welle sind, diese kreuzend, drei
befestigt, deren jeder auf je einer Seite der Welle eine Schüttelflasche
me bilden unter sich gleiche Winkel, so dafs das System ausbalanciert

ist und bei geringstem Antrieb in Rotation versetzt wird.
von PETERS und ROST, Berlin N. (Z. angew. Chem.

Fig. 62.

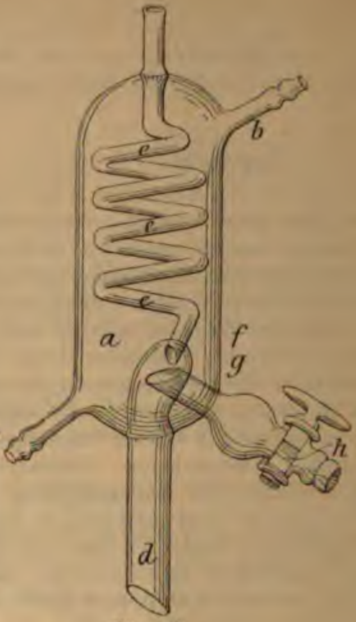


Fig. 63.

Allgemeine und physikalische

Richard Lorenz, *Über Zwillingselemente.* Mit die
zwei Elemente, welche, wie z. B. Co und Ni, ein fast g
Dieselben zeigen in ihren Eigenschaften grofse Ähnlichke
zu trennen. Ordnet man sämtliche Elemente nach der
derartig, dafs die mit geradzahligem Atomgewicht auf d
zahligem Atomgewicht auf der anderen Seite einer Linie
Reihe von derartigen Zwillingselementen, und zwar bild
ein ungeradzahliges Element zu je zwei und zwei einen Z
Zwillinge B und C, Na und Mg, S und P, K und Ca et
den Atomgewichten der Zwillingselemente sind nie größ
stellt in einer Tabelle die auf diesem Wege gefundene
sind aufser obigen noch die Elemente Al und Si, Va un
Co, Se und Br, Pd und Ag, Sn und Sb, J und Te, T
folgt also der Satz: „Eine grofse Anzahl von Elementen
zu je zwei und zwei sehr nahe aneinander liegen u. sich
unterscheiden. Die Eigenschaften dieser Elemente zeigen

Die Verteilung der Zwillingselemente über
Eine grofse Anzahl derselben liegt unmittelbar hinter
Elemente der Zwillingspaare so, dafs die einzelnen Elem

radzahligen und die ungeradzahligen Elemente der obigen 14 Paare
ler zu stehen kommen, so zeigt es sich, dafs die abgerundeten Atom-
emente der Zwillinge sich stets um 4 oder ein Multiplum von 4

ilung derjenigen Elemente, welche keinen Zwilling bil-
mente), über die Zahlenreihe. Diese einzelnen Elemente finden
n von der Zwillingsregel geforderten Plätzen. Auf P und S (31 u.
ein Zwilling mit den Atomgewichten 35 und 36 folgen, dann einer
Letzteren Zahlen entspricht der Zwilling K u. Ca. Zwischen diesen
liegt das Element Cl mit 35,453 in der Mitte des Zwillings 35—36.
Resultate bei Cu, As, Sr, Mo etc.

ilung aller Elemente nach der Zwillingsregel über die
Die Überschrift. giebt den Inhalt der folgenden Betrachtung an.
lassen sich im Auszug nicht geben. Der Zwillingsregel gehorchen
lgenden Elemente: Helium (?), Li, B, C, O, F, Argon (?), Na, Mg,
l, K, Ca, Sc, Ti, Va, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Ge, As, Se, Br, Sr,
g, Cd, Sn, Sb, J, Te, Ce, Ir, Ta, W, Os, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi, Th,
Revision ihrer Atomgewichte würden gewifs einige Elemente, welche
usnahmen bilden, sich fügen, z. B. die seltenen Erden. Ausnahmen,
Ba, Au u. andere Elemente, sprechen vorläufig gegen die allgemeine
egel. Es ist auch nicht nötig, dafs alle Elemente der Regel folgen.
dafs die Elemente nach Art der KW-stoffe aufgebaut sind, so könnte
einem, eine andere Reihe nach einem anderen Schema aufgebaut
Ch. **12**. 329—39. 10/8. [März.] Göttingen. Physik.-chem. Inst.) HESSE.

Zur Elektrolyse von Salzen organischer Säuren. W. LOEB nimmt
von Carbonss. intermediäre Bildung von Säureanhydriden an (S. 521):

$$2CH_3CO_2H = 2CH_3CO_2 + H_2;$$
$$2CH_3CO_2 = (CH_3CO)_2O + O.$$

EB als Beweis hierfür angezogenen Verss. gegenüber weist Vf. nach, dafs
von Kaliumxanthogenat, $(C_2H_5OCS)S—S(SCOC_2H_5)$, aus dem K-Salz
mins., $[N(C_2H_5)_2CS]S—S[CN(SC_2H_5)_2]$ Tetraäthylthiuramdisulfid (**96**.
Aus diesen und anderen vom Vf. nicht veröffentlichten Verss. er-
lektrolyse von Dithiocarbonss. etc. das allgemeine Zersetzungsschema:

$$2RCSSM = 2RCSS + 2M;$$
$$2RCSS = (RCS)S—S(SCR).$$

n daraus vermuten, dafs analog bei Elektrolyse der Carbonss. an der
hyperoxyd gebildet wird, welches weiterhin das Säureanhydrid, bezw.
altung den KW-stoff liefert:

$$2RCOOM = 2RCOO + 2M;$$
$$2RCOO = (RCO)O—O(OCR);$$
$$(RCO)O—O(OCR) = (RCO)_2O + O.$$

echn. u. Elektrochemie **3**. 83. 20/8. [Juli.] Zürich.) SCHMITZ-D.

kin, *Über magnetisches Drehungsvermögen insbesondere von aroma-
ungen.* Es werden die Versuchsergebnisse über die Drehungen aro-
., die vom Vf. in grofser Anzahl bestimmt worden sind, ausführlich
gleichzeitig Beobachtungen über das Brechungsvermögen aromatischer
thoden u. Apparate für die Bestimmung der magnetischen Drehung,
bei wechselnden Temperaturen werden durch zahlreiche Abbildungen

erläutert. Es wurden auch Beobachtungen über die Dr
Lösungen in W. und in A. angestellt, sowie über den
die magnetische Drehung. Anhangsweise werden tabe
gegeben über die D., die K., die Darst. der untersucht
die spezifische und die molekulare Drehung der unte
ergebnisse und die Resultate betreffend den Einfluſs be
stitutionen können hier nicht wiedergegeben werden. Ü
folgerungen des Vfs. ist schon (S. 281) berichtet wor
69. 1025—1257.)

Percy Frankland und **Frederick Malcolm Wh**
optische Aktivität. Die Methyl- und Äthyläther der o-,
Um den Einfluſs der Stellungsisomerie auf das Drehu
haben die Vff. die sechs Äther durch die Einw. der d
säuremethyl- und -äthyläther dargestellt. Die Äthyläth
weins. konnten nur als zähe Fll. erhalten werden, die v
krystallisiert. Alle sechs Verbb. sind stark linksdrehen
stärker, als die entsprechenden Äthyläther. Die p-Ve
o-Verbb. das niedrigste Drehungsvermögen. Von der
p-Verb. den höchsten, die o-Verb. den niedrigsten F
gröſsten, bei der m- und p-Verb. nahezu gleich. In al
nur an den geschmolzenen Substanzen ohne Anwend
einem groſsen Temperaturintervall bestimmt. Das Dr
steigender Temperatur ab; es wird also der die Link
der Toluylgruppen (Weinsäureäthyläther und -methyläth
Temperaturerhöhung abgeschwächt. Analoges wurde v
bei den Dibenzoylglycerinsäureäthern nachgewiesen. I
höheren Drehungswert, als die m-Gruppe, und diese ein
(London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74.** 105—6.

A. Rzewuski, *Chemische Wirkungen der X-Strah*
eine 5 mm hohe Schicht einer aus 2 Volumen einer 4
1 Vol. einer 5%ig. Quecksilberchloridlsg. im Dunkeln
Die Cuvette wurde in eine Kapsel aus Papiermaché g
eine Bleiplatte gelegt, in die eine Öffnung in Form ei
Ein von Newton in London bezogenes Spezial-Focusrö
wurde 10 cm über der oberen Bleiplatte aufgestellt, und
selben erregt. Nach 20 Minuten langer Exponierung
Kreuzes sich auf dem Boden der Cuvette in Form e
silberchlorür fand. Es vermögen also die X-Strahlen,
Strahlen die Reduktion des Quecksilberchlorids durch
leiten. — Die von Newton bezogenen Focusröhren geb
vermöge welcher man schon nach 3 Min. dauernder E
nahme der Handknochen erhält. Nach einstündigem G
keit bedeutend schwächer, kann aber vorübergehend
steigert werden. — Die Explosion von Chlorknallgas dur
ist dem Vf. nicht gelungen. (Naturw. Rundsch. **11.** 41

James Wallace Walker, *Elektrolyse der Salze v*
Vf. hoffte, durch die Elektrolyse von Salzen von Oxy
der Gleichung:

$$2OH.C_nH_{2n}.CO_2Na = (C_nH_{2n}.OH)_2 + $$

Es entstand aber nur aus Mandelsäure der erwartete Alkohol, das Hydrobenzoin in geringer Menge. Als Hauptprodukt bildeten sich Aldehyde, so Benzaldehyd aus Mandelsäure, Formaldehyd aus den Natriumsalzen der Glykolsäure und Milchsäure. Auch beim Ersatz der Hydroxylgruppen durch Äthoxylgruppen wurden keine besseren Ergebnisse erlangt, da äthoxyessigsaures Kupfer nur die S., Formaldehyd, Sauerstoff und Kohlendioxyd lieferte. (J. Chem. Soc. London **69**. 1278—79. St. Andrews Univ.)

BODLÄNDER.

G. S. Newth, *Ein Apparat zur Demonstration von Versuchen mit Ozon.* Fig. 66. Der Hauptzweck des Apparates ist, die Einführung von Reagenzien in das Ozon zu ermöglichen, ohne dessen Volum zu ändern. Der Stopfen des Apparates setzt sich in eine unten geschlossene Röhre fort, die zwei vertikal unter einander liegende Buckel *a a* trägt. Zwei in einer horizontalen Ebene liegende Buckel *b b* befinden sich in der Innenwand des äufseren Rohres. Zwischen sie wird ein dünnes, mit dem Reagens gefülltes Glasröhrchen *d* gebracht, das durch das innere Rohr festgehalten, aber bei einer Drehung desselben durch die Buckel *a a* zertrümmert wird. Man läfst Sauerstoffgas bei Hahn *C* einströmen und bei Hahn *B* ausströmen, senkt den Apparat in Eiswasser, giebt durch *C* Sauerstoff hinzu, um atmosphärischen Druck wieder herzustellen und läfst die Entladungen erfolgen, indem man einen Draht von einer Induktionsmaschine in die im Inneren des verlängerten Stopfens befindliche Schwefels. taucht, den anderen in das Eiswasser. Die Kontraktion bei der Ozonbildung wird an dem mit Schwefels. beschickten Manometer abgelesen; wenn das Glasröhrchen *d* mit Terpentinöl gefüllt ist, erkennt man nach dessen Zertrümmerung, dafs die Kontraktion bei der Absorption des Ozons doppelt so grofs ist als bei seiner Bildung, während, wenn Jodkalium in *d* enthalten war, keine Kontraktion eintritt. (Chem. News **74**. 95. 21/8.; J. Chem. Soc. London **69**. 1298—99.) BODLÄNDER.

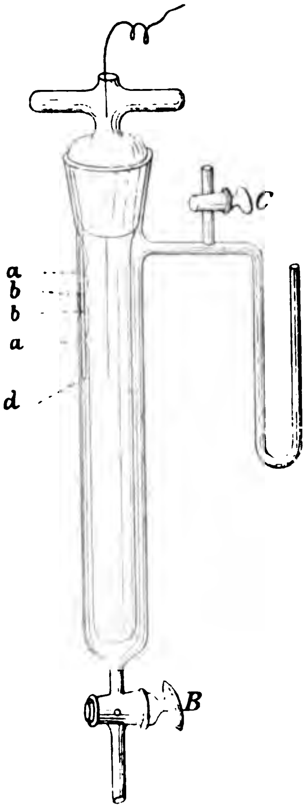


Fig. 66.

Henryk Arctowski, *Notiz über künstliche Dendriten.* Die Bildungsweise der Quecksilberoxychloride (vgl. **95**. II. 352) ist ein sich langsam vollziehender chemischer Nd. Zur Prüfung der Annahme von LEHMANN (Molekularphysik **1**. 331. 515), dafs die chemischen Ndd. nur im Falle einer gewissen Löslichkeit krystallinisch sind, hat der Vf. Sublimatlsgg. verschiedener Konzentration (10, 5, 3, 2, 1, $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_{10}$%), in welchen Marmorstücke sich befanden, drei Monate lang bei 39° sich selbst überlassen. In allen Lsgg. hatten sich Krystallisationen des schwarzen Quecksilbertetraoxychlorids, $HgCl_2.4HgO$, gebildet, welche je nach der Konzentration der Lsgg. mehr oder weniger vollkommen ausgebildet waren. In der 10%igen Lsg. waren schöne, kleine Krystalle enthalten, die Krystalle der 5%igen Lsg. waren schlechter, bei der 1%ig.

Lsg. waren eigentlich nur Krystallassociationen zu finden. (Die Abbildungen sind im Original mitgeteilt.) Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs gut ausgebildete Krystalle im Falle der chemischen Ndd. sich nur bilden, wenn die Substanz l. ist, ihre Moleküle leicht ihre Stellung ändern u. sich den Gesetzen der Symmetrie anordnen können. Sind die Ndd. unl., so entstehen Krystallskelette oder Dendriten. (Z. Anorg. Ch. **12**. 353—57. 10/8. [15/4.] Lüttich. Inst. f. allgem. Ch.) Hesse.

Henri Moissan, *Über die Verflüchtigung einiger schwer schmelzbarer Körper.* Mit Hilfe schon früher beschriebener elektrischer Ofenmodelle (**93**. I. 291) hat Vf. neuerdings die Chemie der hohen Temperaturen weiter ausgebaut, indem er Verss. anstellte mit einer Reihe schwer schmelzbarer Körper, deren Verflüchtigung und Destillation bis dahin unmöglich war. Zum Kondensieren der Dämpfe dieser sehr schwer flüchtigen Körper verwandte Vf. ein im Inneren durch einen starken Wasserstrom gekühltes Metallrohr, dessen sich schon Sainte-Claire Deville bei seinen Unterss. über die Dissociation bediente. Im vorliegenden Falle bestand das Rohr aus Kupfer, war U-förmig gebogen, hatte 15 mm Durchmesser u. wurde von einem Strom W. von 15° C. u. 1 Atm. Druck durchflossen. Der gebogene Teil des Rohres wurde 2 cm unter dem Bogen u. oberhalb des Tiegels, in dem die zu verflüchtigende Substanz sich befand, in den elektrischen Ofen eingeführt. Die Öffnung, durch welche das Rohr ging, wurde durch eine Asbestplatte verschlossen, um auch die überschüssig entweichenden Dämpfe zu kondensieren. Mit Hilfe eines so konstruierten Ofens gelang es, in 5 Min. 26 g Cu durch einen Strom von 350 Amp. und 70 Volt zu verflüchtigen und gröfstenteils auf dem Rohr zu verdichten. Desgleichen Silber und Platin. Aluminium verlangte einen Strom von 70 Volt und 250 Amp. 7 Min. lang. — Zinn 380 Amp. und 80 Volt 8 Min. lang. — Gold 360 Amp. und 70 Volt 10 Min. lang. — Mangan 380 Amp. und 80 Volt 10 Min. lang. — Eisen 350 Amp. und 70 Volt 7 Min. lang. — Uran 350 Amp. und 75 Volt 9 Min. lang. — Silicium 300 Amp. und 80 Volt. — Bor geht unmittelbar aus dem festen in den gasförmigen Zustand über, ohne zu schmelzen. — Kohlenstoff 370 Amp. u. 80 Volt 15—20 Min. lang. — Von schwer flüchtigen Oxyden gelang es Vf., Kalk, Magnesia, Zirkonerde und Kiesels. zu verflüchtigen. (Ann. Chim. Phys. **9**. 133—44. 2/9.) Haefcke.

Organische Chemie.

W. H. Perkin jun., *α-Isopropylglutarsäure.* Es wurde die Einw. von Alkalien auf Methylisopropyl-α-bromessigsäureäthyläther und die Einw. dieses Äthers auf Natriummalonsäureäther untersucht. *Methylisopropyl-α-bromessigsäureäthyläther*, $(CH_3)_2CH.C(CH_3)Br.CO_2C_2H_5$, wurde durch Bromierung von Methylisopropylessigsäure in Ggw. von Phosphor und Giefsen des Prod. in A. dargestellt; K_{100}. 130°. Beim Erhitzen mit Chinolin giebt der Ä. ein Gemisch der Ä. von α-Isopropylakryls. u. von Trimethylakryls., indem die Eliminierung von Bromwasserstoff in 2 Richtungen erfolgt:

$$(CH_3)_2CH.C(CH_3)Br.CO_2C_2H_5 = (CH_3)_2CH.\underset{\underset{\displaystyle CH_2}{\|}}{C}.CO_2C_2H_5 + HBr$$

$$(CH_3)_2CH.C(CH_3)Br.CO_2C_2H_5 = (CH_3)_2C:C(CH_3)CO_2C_2H_5 + HBr.$$

Bei Digestion mit alkoh. Kali giebt der bromhaltige Ä. ein Gemisch der beiden Akrylss. nebst kleinen Mengen von Methylisopropyl-α-hydroxyessigs.

Trimethylakrylsäure, $(CH_3)_2.C:C(CH_3).COOH$, krystallisiert in farblosen Prismen, F. 71°, und addiert Brom, wobei *α-β-Dibromtrimethylpropionsäure*, $(CH_3)_2BrC.CBr(CH_3).COOH$, F. 190°, entsteht. Bei der Addition von Bromwasserstoff entsteht β-

Bromtrimethylpropionsäure, $(CH_3)_2BrC.CH(CH_3).CO_2H$, F. 79°, und bei der Addition von Jodwasserstoff die bei 81° schm. *β-Jodtrimethylpropionsäure*. Die *α-Isopropylakrylsäure* wurde nicht rein dargestellt. Die *Methylisopropyl-α-hydroxyessigsäure*, $(CH_3)_2CH.C(OH).CH_3.CO_2H$, krystallisiert in farblosen Prismen, F. 75—76°.

Digeriert man das Gemisch der Ä. von Isopropylglutars. und Trimethylglutars., welches bei der Einw. von Chinolin auf Methylisopropyl-α-bromessigsäureäthyläther erhalten wird, mit Natriummalonsäureester in alkoh. Lsg., so findet Kondensation nur mit dem erstgenannten Ä. statt:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2CH.C:CH_2 \\ \quad\; | \\ \quad COOC_2H_5\end{array} + CH_2(CO_2C_2H_5)_2 = \begin{array}{l}(CH_3)_2CH.CH.CH_2.CH \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad | \\ \qquad CO_2C_2H_5\,(CO_2C_2H_5)_2.\end{array}$$

Der hierbei entstandene *Isopropylpropantricarbonsäureäthyläther* ist ein dickes, farbloses Öl vom konstanten K_{45}. 209°. Bei der Verseifung entsteht die freie Isopropylpropantricarbons., die bei 165° unter Spaltung in CO_2 und *α-Isopropylglutarsäure* schm. Letztere S. $\begin{array}{l}(CH_3)_2CH.CH.CH_2.CH_2 \\ \qquad\quad\; | \qquad\quad | \\ \qquad CO_2H \quad CO_2H\end{array}$ hat F. 94—95° und ist sehr ähnlich der isomeren *α-β-β*-Trimethylglutarsäure, $COOH.CH_2.C(CH_3)_2.CH(CH_3).COOH$, die Balbiano (95. II. 365) bei der Oxydation von Camphers. durch k. Permanganatlsg. erhielt. Der Ä. der S. hat K_{45}. 158—160°, ihr Anhydrid, $C_8H_{12}O_3$, hat F. 53°, die Anils., $C_{14}H_9NO_3$, schm. bei 159°. Bei der Oxydation mit Chroms. geht die S. in Essigs. u. Bernsteins. über. — Bei der Einw. von Natriummalonsäureäther auf Methylisopropyl-α-bromessigsäureäthyläther entsteht immer nur der Isopropylpropantricarbonsäureäthyläther, indem wahrscheinlich zuerst Isopropylakrylsäureäthyläther gebildet wird, der sich dann in der beschriebenen Weise mit Natriummalonsäureäther kondensiert. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News 74. 107—8. 28/8.)
Bodländer.

W. A. van Ekenstein, *Über krystallisierte d-Mannose.* Reiner Mannosesirup, dargestellt nach Herzfeld durch Zers. von Mannosephenylhydrazon mit Benzaldehyd, zur Sättigung gel. in einer Mischung aus gleichen Teilen wasserfreiem Methylalkohol und Ä., setzte nach einigen Wochen kleine Krystalle ab. Durch Eintragen dieser Krystalle wurden auch Lsgg. des Sirups in A., Ä., Aceton, Essigäther, W. leicht zur Krystallisation gebracht. Aus 90%ig. A. umkrystallisiert, hatten die Krystalle die Zus. $C_6H_{12}O_6$, F. 132° ohne Färbung, l. sich zu 248 Tln. in 100 W. bei 17°, hat merklich bitteren Geschmack. Absol. A. l. bei 17° 0,4%; 90%ig. A. 4,2%; 80%ig. A. 10,8%. Die krystallisierte Mannose zeigt Multirotation, 3 Min. nach erfolgter Lsg. $[\alpha]_D = -13,6°$, 6 Stdn. später +14,25°; Erhitzung auf 60° ist ohne Einfluſs auf die Drehung. Die Krystalle wurden von J. Mohr gemessen und gehören dem rhombischen System an. Für das von E. Fischer dargestellte *α-Methylmannosid* bestimmte Vf. $[\alpha]_D$ in 1%ig. wss. Lsg. = +82,5°, in 8%ig. +79,2°, in 1%ig. alkoh. Lsg. 87,3°; die Löslichkeit ergab sich bei 17° in W. zu 24,6%, in absol. A. zu 1,5%, in 90%ig. A. 3,2%, in 80%ig. A. 7,8%. Die Krystalle wurden von P. Jorissen gemessen, sind rhombisch hemiëdrisch. Ausführliche Messungsresultate sind für beide Verbb. beigefügt. Die *β*-Methylverb. konnte Vf. nicht erhalten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 15. 221—24. März. Amsterdam.) Schmitz-Dumont.

Franz Musset, *Einwirkung des Chloroforms auf Stärke.* Versetzt man eine Chlorzinklsg. mit etwas Chlf. und läſst drei Monate stehen, so geht alle Stärke in Dextrin über, und die Fl. reagiert nicht mehr mit Jod auf Stärke. Ein Jodzusatz verschwindet beim Schütteln mit Chlf. unter Färbung des letzteren. Jodstärke wird beim Schütteln mit Chlf. nicht zers., Joddextrine jedoch geben alles J beim Schütteln

mit Chlf. an letzteres ab, und zwar um so schwieriger, je weniger sie J enthalten, so dafs eine Dextrinlsg. einem an J reichem Chlf. wieder J entzieht. Bei der obigen langsamen Umwandlung von Stärke in Dextrin entstehen Zwischenglieder. Beim Eindampfen der mit Chlf. behandelten Chlorzinkstärkelsg. u. Fällen mit dreifachem Volum A. scheiden sich die Dextrine aus, welche man 48 Stdn. absitzen läfst, dann in W. löst (1 Tropfen HCl zusetzen), diese Lsg. wieder mit 3 Vol. A. fällt und diese Operation behufs Entfernung des $ZnCl_2$ noch zweimal wiederholt (fünf Tage stehen lassen). Hierbei erhält man ein in k. W. unl. Dextrin; dasselbe l. sich in h. W., ist aber nach dem Eintrocknen in k. W. nicht mehr l. u. färbt sich mit wenig J blau, burgunderähnlich. Hat man dieses Dextrin abfiltriert, so trocknet man die Lsg. auf dem Wasserbade völlig aus und behandelt den Rückstand mit k. W., wobei ein zweites Dextrin unl. zurückbleibt, welches ähnliche Eigenschaften wie das erste besitzt. Die von diesem zweiten Dextrin abfiltrierte wss. Fl. enthält nun das in der Stärkelösung durch Kochen mit $ZnCl_2$ entstandene u. ein durch Einw. von Chlf. gebildetes Dextrin, welche nicht getrennt werden konnten. — Verkleisterte Stärke wird durch Chlf. in eine der durch HCl l. gemachten Stärke ähnliche Modifikation übergeführt. Erhitzt man die Mischung nach einigen Monaten, so löst sich die Stärke auf und scheidet sich beim Erkalten unter Bildung eines zarten Kleisters wieder aus. (Pharm. Centr.-H. **37**. 587—88. 3/9.) v. SODEN.

H. Umbgrove und **A. P. N. Franchimont**, *Allylmethylnitramin, ein Isomeres und die Bromderivate beider. Allylmethylnitramin* wurde dargestellt durch Einw. von Allyljodid oder -bromid auf *Methylnitraminkalium*. Letztere Verb. hat nach den Beobachtungen der Vff. F. 220° u. explodiert bei 265°. Die Komponenten reagierten in Ä. selbst bei tagelangem Erhitzen nur sehr langsam aufeinander; in Methylalkohol oder methylalkoholischer KOH-Lsg. zu äquimolekularen Mengen erhitzt, reagierten sie glatt. Das gewonnene Rohnitramin unter vermindertem Druck fraktioniert, lieferte als Hauptprod. Allylmethylnitramin, $C_3H_5N.CH_3.NO_2$, farblose, stark lichtbrechende Fl., von schwachem Geruch, wl. in W., l. in A., Ä., PAe., Chlf., Bzl., CS_2, Essigs., D^{15}. 1,1015, K_{18}. 95—96°, scheint sich bei Dest. unter gewöhnlichem Druck zu zers. Das Nitramin in geschlossenem Rohr, mit dem doppelten Gewicht KOH und dem fünffachen W. erhitzt, wird analog dem Benzylmethylnitramin gespalten; es entsteht N_2O_3, Methylamin und Akroleïn, welches gröfstenteils verseift wird. Die Reaktion verläuft so, dafs neben N_2O_3 intermediär Methylallylenimid auftritt:

$$CH_2{=}CH-CH_2N-CH_3NO_2 = HNO_2 + CH_2{=}CH-CH{=}N-CH_3.$$

Das Imid nimmt unter Einw. des Alkalis H_2O auf und zerfällt in Methylamin und Akroleïn (vgl. FRANCHIMONT und VAN ERP, S. 43). Allylmethylnitramin mit einem Überschufs an Ag_2O u. W. auf dem Wasserbad erhitzt, zerfällt unter Bildung eines Ag-Spiegels in N_2O_3, Methylamin und Akryls. Bei vorsichtiger Oxydation des Nitramins mit $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte entsteht *Dioxypropylmethylnitramin*, welches in geringer Menge in Form seines Dibenzoates isoliert und analysiert werden konnte. *2.3-Dibromopropylmethylamin*, $C_3H_5BrNCH_3NO_2$, bildet sich glatt auf Zusatz von Br, gel. in Chlf., in kleinen Mengen unter Kühlung zu dem in Chlf. gel. Nitramin, ziemlich grofse Krystalle von klinorhombischem Habitus, F. 23°, l. in Ä., A., Chlf., CS_2, Bzl., PAe., Essigs., unl. in W. Verss., aus diesem Bromid durch Erhitzen mit K-Acetat das Acetat oder durch AgOH das Glykol zu erhalten, verliefen negativ. Einwirkung von alkoh. KOH führte ebensowenig zu dem Glykoll. Bei anhaltendem Kochen mit W. und frisch gefälltem $BaCO_3$ entstand dasselbe in geringen Mengen, wie die Isolierung seines Benzoates zeigte.

Die mit Allylmethylnitramin isomere Verb. wurde aus dem beim Fraktionieren des Rohnitramins resultierenden Vorlauf herausfraktioniert, farblose, sehr bewegliche,

stark riechende, sehr flüchtige Fl., K_{18-20}. 51—52°, D^{15}. 1,047, reagiert unterschiedlich von Allylmethylnitramin heftig mit konz. H_2SO_4 unter Gasentwicklung, mit KOH-Lsg. analog dem Nitramin erhitzt, liefert es Allylalkohol und N, wahrscheinlich ist demnach in dem Isomeren Allyl an O gebunden. Das gleiche Isomere wurde erhalten bei Einw. einer äth. Lsg. von Allyljodid oder -bromid auf die Ag-Verb. des Methylnitramins, und zwar in gleicher Menge wie das Nitramin. Durch Bromieren der Lsg. in Chlf. wurde ein flüssiges Dibromid von sehr pikantem Geruch erhalten, D^{20}. 1,934, auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar, beim Stehen an der Luft scheidet es geruchlose, weiße Krystalle von gleicher Zus. ab, F. 65°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 195—210. Juli. Leiden.) SCHMITZ-DUMONT.

A. P. N. Franchimont und **H. Umbgrove**, *Über Methylnitramin, Dimethylnitramin und eines seiner Isomeren.* Vff. beobachteten, daß Methylnitramin auf dem Wasserbad erhitzt mit steigender Dauer der Erhitzung immer schwieriger nach dem Wiedererkalten krystallisiert. Nach tagelang fortgesetzter Erhitzung blieb die Krystallisation gänzlich aus, und es zeigte sich, daß das Nitramin während des Erhitzens fortgesetzt an Gewicht verlor. Zur Ergründung der Erscheinung wurde Methylnitramin destilliert und die Destillationsprodd. untersucht. Es fand sich, daß das Nitramin eine komplizierte Zers. erleidet, wobei N_2O, Methylalkohol, Wasser, Dimethylnitramin und ein Isomeres des letzteren, in sehr geringen Mengen auch N und eine pyridinartige Verb. entsteht. Je nach Art und Weise der Ausführung der Dest. wechseln die Mengen der erhaltenen Spaltungsprodd. N wird wahrscheinlich bei der Methylierung entwickelt, welche das Methylnitramin während der Dest. auf sich selbst ausübt. Die Methylierung unter Entwicklung von N beobachteten Vff. des weiteren beim Erhitzen von Phenolen mit Methylnitramin auf dem Wasserbad; es bilden sich Methylester der Phenole u. stark gefärbte N-freie Verbb. Da Methylnitramin, sowie seine Metallderivate in zwei Richtungen reagieren kann entsprechend den zwei Strukturformeln:

$$\underset{\displaystyle H}{CH_3.N.NO_2} \quad \text{und} \quad CH_3.N{=}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N}{-}OH,$$

so könnte CH_3OH u. N_2O durch direkte Spaltung der letzteren Struktur entstanden sein, und die methylierende Wirkung des Methylnitramins auf die beiden Strukturen würde zur Bildung der zwei isomeren Dimethylverbb. führen unter Abspaltung von W. Vff. halten jedoch eine Rk. zwischen dem Nitramin, als einer schwachen S., u. Methylalkohol hierbei für unwahrscheinlich. Die beiden Isomeren könnten auch durch Rk. des Methylnitramins auf sich selbst unter Bildung von Azotamid, NO_2NH_2, entstanden sein, Azotamid zerfällt dann weiter in H_2O und N_2O. Weitere Verss. zur Aufklärung dieser Rk. sind von Vff. unternommen.

Der mit Dimethylnitramin isomere Körper erwies sich identisch mit der Verb., welche Vff. durch Erhitzen von CH_3J mit der Ag-Verb. des Methylnitramins, gel. in Ä., neben Dimethylnitramin erhielten; farblose Fl., K. 112°, D^{20}. 1,079, reagiert heftig mit konz. H_2SO_4, färbt eine Lsg. von α-Naphtylamin in Essigsäure sofort (Dimethylnitramin färbt nicht), mit wss. KOH im Rohr erhitzt, giebt sie N, Methylalkohol analog dem Isomeren des Allylmethylnitramins. Vorläufig stellen Vff. für dieses Isomere die Formel $CH_3.N{=}N{<}^{O}_{OCH_3}$ auf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 211—20.) SCHMITZ-DUMONT.

W. A. van Ekenstein und **C. A. Lobry de Bruyn**, *Über die Methyl-, Äthyl-, Amyl-, Allyl-, Benzylphenylhydrazone u. die α-Naphtylhydrazone der Zucker. II.* Bei der Bedeutung vorgenannter Verbb. für die Identifizierung der Zucker (vergl. **96**. II.

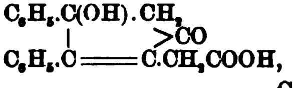
23) haben Vff. dieselben in sorgfältig gereinigter Form untersucht und geben die charakteristischen Merkmale in folgender Tabelle:

	Farbe	F.	In 100 ccm bei 16—18° Löslichkeit			Rotation einer 0,5 %igen Lösung	
			in W.	absol. A.	absol. Methyl-A.	Methyl-A.	Eisessig
Methyl-							
Mannose	weifs	178			0,59 g	+8,6°	
Arabinose	„	161	0,2 bis 0,06 g	0,05 bis 0,2 g	swl.	+4,3°	—21,8°
Rhamnose	„	124			swl.	—0,3°	
Galaktose	„	180			fast unl.		
Äthyl-							
Galaktose	weifs	169				0	fast unl. in Eg.
Mannose	hellgelb	159		0,1 g		+14,6°	
Arabinose	„	153	„	0,2 g		0	—24,6
Rhamnose	„	123		0,4 g	swl.	—11,6°	
Amyl-							
Galaktose	hellgelb	116		0,6 g		+4,4°	
Mannose	„	134		3,5 g		+9,2°	
Arabinose	„	120	„	3,6 g		0	+2,8
Rhamnose	hellbraun	99		6,5 g	swl.	—6,4	
Glucose	„	128		1,2 g		—6,4	
Laktose	„	123		0,4 g		—8,6	
Allyl-							
Galaktose	hellgelb	157		0,3 g		—8,6	
Mannose	„	142		0,7 g		+25,7	+16,8
Arabinose	„	145		0,5 g		0	— 2,4
Rhamnose	„	135	„	— g		0	
Glucose	„	155		— g		—5,3	
Laktose	„	132		0,2 g		—14,6	
Melibiose	„	197		0,3 g		+21,2	+8
Benzyl-							
Galaktose	hellgelb	154		0,08 g	0,9 g	—17,2	
Mannose	weifs	165		0,2 g	0,55 g	+29,8	—10,6
Arabinose	„	170	„	0,06 g	0,4 g	—14,6	—12,8
Rhamnose	hellgelb	121		6,7 g	15,4 g	— 6,4	— 2,1
Glucose	„	150		0,10 g	0,5 g	—33,0	—20,2
Laktose	„	128		0,06 g	0,9 g	—25,7	
β-Naphtyl-							
Galaktose	braun	167	0,14	0,24 g		+24,8	+2
Mannose	„	157	0,18	0,25 g		+16,8	0
Arabinose	„	141	0,22	0,62 g		+22,5	+7
Rhamnose	„	170	0,20	0,44 g		+ 8,4	—11,8
Glucose	„	95	0,25	5,0 g	swl.	+40,2	0
Xylose	„	70	0,32	6,62 g		+18,6	—15,8
Laktose	„	203	0,07	0,2 g		0	+7
Maltose	„	176	—	0,4 g		+10,6	
Melibiose	„	135	—	1,3 g		+15,9	

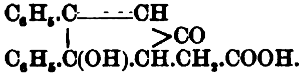
Fruktose, Sorbose und Mannose gaben keine Fällungen mit den verschiedenen Hydrazinen. Die Ndd. wurden hervorgerufen durch Versetzen der konz. h. Zucker-

lsgg. mit äquivalenter Menge des Hydrazins gelöst in der molekularen Menge Eg. Benzyl-, Allyl- und Amylhydrazon der Galaktose gelatinieren, wenn die h. wss. Lsg. (0,1—0,25 g in 25 ccm W.) abgekühlt werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 225 bis 229. Juli. Amsterdam.) SCHMITZ-DUMONT.

Francis R. Japp und **T. S. Murray**, *Synthese von Pentacarbonringen. Teil III. Kondensation von Benzil mit Lävulinsäure.* (Vgl. **95**. II. 532; **96**. II. 354.) Beim Erhitzen von Benzil mit Lävulins. in einer Lsg. von Ätzkali in verd. A. tritt Kondensation ein unter Bildung der isomeren Verbb. *α-Anhydrobenzillävulinsäure*, F. 187—189°,

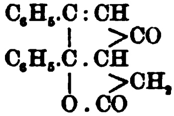


und der nur in Form ihrer Salze bekannten *β-Anhydrobenzillävulinsäure*,

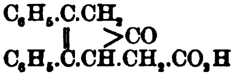


Diese beiden *Diphenylhydroxycyclopentenonylessigsäuren* sind dem Anhydroacetonbenzil verwandt, welches ein Diphenylhydroxycyclopentenon ist. Die β-S. geht bei der Abscheidung aus ihren Salzen sofort in das bei 151—152° schm. Lakton, I., über. Bei 1—2 Minuten langem Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure werden die α-S. und das Lakton der β-S. in *Diphenylcyclopentenonylessigsäure*, F. 126—127°, II., verwandelt,

I.



II.



bei welcher Umwandlung die Doppelbindung ihren Platz verändert. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit giebt letztere S. ein Gemisch von Diphenylfumars. mit Diphenylmaleïnsäure. Von den in der vorliegenden Quelle kurz beschriebenen Verbb. wurden Oxime u. andere Derivate dargestellt. (London Chem. Soc. [18/6*.]; Chem. News **74**. 105. 28/8.) BODLÄNDER.

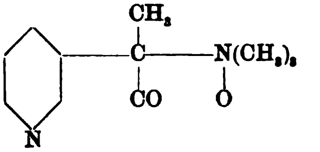
Arthur Lapworth und **Frederic Stanley Kipping**, *Derivate von Camphensulfonsäuren.* Von den bei der Sulfonierung von Campher als Nebenprod. erhaltenen beiden Chlorcamphensulfonsäurechloriden wurden mehrere neue Derivate dargestellt; die Beziehung der Substanzen zum Camphen ist noch nicht experimentell sicher gestellt. *α-Chlorcamphensulfochlorid*, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl$ ist dimorph. Es krystallisiert aus PAe. oder h. Methylalkohol in derben, durchsichtigen, triklinen Prismen oder Tafeln, F. 83—84°, aus h. Methylalkohol in kleinen, rhombischen Tafeln, F. 87—88°. Letztere Modifikation entsteht auch bei schneller Abkühlung der geschmolzenen Substanz und erleidet bei gewöhnlicher Temperatur eine allmähliche Rückverwandlung in die trikline Modifikation. Beide Formen wurden krystallographisch untersucht. *α-Chlorcamphensulfanilid*, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2.NHC_6H_5$, krystallisiert in kleinen abgeflachten, wahrscheinlich triklinen Nadeln, ist ll. in A., wl. in Ä. oder Chlf. und schm. unter Zers. bei 232—234°. *α-Chlorcamphensulfonsäure*, $C_{10}H_{14}Cl\cdot SO_3H$, krystallisiert aus Ä. in schönen, glänzenden, länglichen Tafeln, ist wl. in Ä. und Chlf., unlösl. in Petroleum. Bei der Erhitzung wird es allmählich dunkel und schwillt bei 264—265° unter Gasentwicklung auf, wobei ein Teer entsteht. *β-Chlorcamphensulfochlorid*, $C_{10}H_{14}Cl\cdot SO_2Cl$, krystallisiert aus wasserfreiem Methylalkohol in langen, tetragonalen Nadeln, F. 83—84°. (Der früher mitgeteilte F. 87° rührte wahrscheinlich von einer Beimengung der isomeren α-Verb. her.) *β-Chlorcamphensulfanilid*, ist wl. in h. W. und krystallisiert aus verd. A. in verzweigten Aggregaten

von Tafeln, F. 101—103°. *β-Chlorcamphensulfonsäure* ist ll. in W. u. krystalltisiert aus Ä. in kleinen Blättchen; sie schm. bei 73—74° und zers. sich bei 142°. Dampft man eine Lsg. dieser S. auf dem Wasserbade ein und zieht den Rückstand mit W. aus, so hinterbleibt eine ungelöste Substanz, die mit der *β*-Chlorcamphens. isomer ist. Diese Verb. krystallisiert aus Methylalkohol in undeutlich begrenzten Tafeln, die sich zu campherähnlichen MM. zusammendrücken lassen; F. 183,5—184,5°. Durch h. Anilin wird die Verb. nicht verändert, durch h. Barytwasser wird sie allmählich gelöst unter Bildung eines schlecht krystallisierenden Salzes. Die Verb. ist nach ihrem Verhalten als das Lakton einer Hydroxysulfons. aufzufassen. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74**. 107. 28/8.) Bodländer.

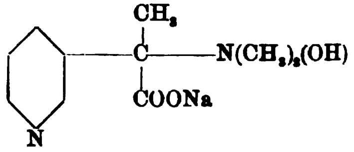
Martin O. Forster, *Vorläufige Mitteilung über eine neue aus Campheroxim enstehende Base.* Beim Kochen mit Methyljodid am Rückflufskühler wird Campheroxim nicht angegriffen, wohl aber beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 170 bis 180°. Es entsteht das Hydrojodid einer neuen Base neben Campholennitril. Aus 15 g Campheroxim und 30 g Jodmethyl erhält man 9,5 g des Salzes der Base. Die Base ist ein farbloses, klares Öl, hat K. 206—207° und ist stark rechtsdrehend. Sie hat die Formel $C_{12}H_{19}N$ und hat den Charakter einer tertiären Base. Ihr Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{20}N)_2PtCl_6$, krystallisiert aus A. in schönen, orangefarbenen Nadeln und schmilzt unter Zers. bei 214—215°. Das Jodid $C_{12}H_{19}N.HJ$ krystallisiert aus W. in glänzenden, strohgelben, sechsseitigen Tafeln und zersetzt sich bei 285°. Das Pikrat hat F. 190°, das Merkurichlorid F. 126—128°; das Chromat krystallisiert in mikr., hellbraunen, quadratischen Tafeln und wird im Licht purpurfarben. — Gelegentlich dieser Untersuchung wurden vom Campheroxim ein Hydrobromid, ein Acetyl- und ein Methylderivat erhalten. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74**. 104—5. 28/8.) Bodländer.

Peter Kundsen, *Zur Konstitution des Pilocarpins.* Vf. giebt ein zusammenfassendes Referat über dieses Thema. Über die Konstitution des Pilocarpins liegen danach fast ausschliefslich Forschungen von Hardy und Calmels vor, die bis in die zweite Hälfte der 80er Jahre zurück datieren. Die Oxydation zu Pyridintartrons. und dann zu Nikotins. liefs den Schlufs zu, dafs man es im Pilocarpin mit dem Derivat eines *β*-substituierten Pyridins zu thun habe. Weiter kamen dieselben zu dem Schlusse, dafs das Molekül der Base sich aus Trimethylamin und Pyridinmilchsäure aufbauen lassen und ein fünfwertiges N-Atom besitzen müsse. Hier-

I.

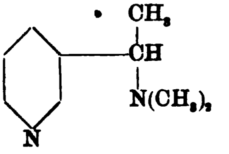


II.

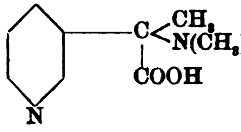


aus ergab sich für das Pilocarpin $(C_{11}H_{16}N_2O_2)$ die Formel I. und für das Pilocarpinnatrium die Formel II., für das Jabolin die Formel III. und für das Pilocarpidin die Formel IV.

III.

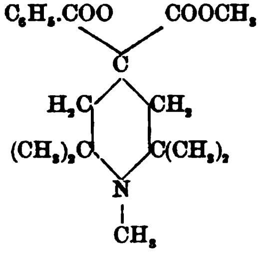


IV.



Diese Konstitution konnten HARDY und CALMEL durch die Synthese des Pilocarpidin aus Pyridinmilchs. stützen. Vf. steht aber den Ausführungen der beiden Forscher insofern mifstrauisch gegenüber, als sie ihre Arbeiten ohne die nötigen Beleganalysen veröffentlicht haben und auch über die Menge der Zersetzungsprodd. bei den angeführten Rkk. nicht genügenden Aufschlufs erteilen. Vf. schildert seine Bemühungen, zur Pyridinmilchs. zu gelangen, die Synthese der Pikolinmilchs. aus dem Aldehydkolidin (α-Methyl-β-methylpyridin) (**96**. I. 492. 493) und die Versuche das höhere Homologe des Pilocarpins zu erhalten. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **6**. 164—72.)
PROSKAUER.

G. Merling, *Über Eucaïn.* Vf. giebt eine Übersicht über die das Eucaïn betreffenden Unterss. Das aus Methyltriacetonalkamin hergestellte Amygdalylmethyltriacetonalkamin, dessen Konstitution erst nach den neueren Forschungen über das Tropin aufgeklärt erschien, ist wie dieses als Derivat des γ-Oxymethylpiperidins anzusehen. Daher kann es nicht überraschen, dafs das genannte Alkamin sich auch in seinem physiologischen Verhalten dem Atropin u. Homatropin an die Seite stellt. In naher Beziehung zum Atropin steht das Cocaïn, das Derivat einer γ-Oxypiperidincarbonsäure. Vf. schildert nun die Versuche, durch Einführung von Benzoyl u. Methyl in die synthetisch herstellbaren γ-Oxypiperidincarbonss. Körper zu gewinnen, die lokal anästhesierend wirken, ferner die Synthese der für den Aufbau der letzteren nötigen β-Oxypiperidincarbonsäuren, die als Analoga des Ecgonins aufzufassen sind. Das hierbei erhaltene Eucaïn (**96**. I. 1131), dessen Chlorid als Ersatz für Cocaïn in den Handel kommt, hat die nebenstehende Formel. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **6**. 173—76.)
PROSKAUER.



Gärungschemie und Bakteriologie.

Albert R. Leeds, *Bakterien in Milchzucker.* Alle vom Vf. aus Drogengeschäften bezogenen Milchzuckerproben enthielten ein Ferment, das bei geeigneter Temperatur Milchsäure erzeugte. Kryst. Laktose von KAHLBAUM erwies sich dagegen als steril. In den Pulvern aus den Drogengeschäften waren stets grofse Mengen virulenter Bakterien — bis zu 1400 pro Gramm wuchsen auf Peptongelatine aus —, welche jedoch nicht den eigentlichen Milchbakterien angehörten. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 687 bis 688. August. [6/6.].)
HEFELMANN.

C. Arens, *Über das Verhalten der Cholerabacillen im Wasser bei Anwesenheit von fäulnisfähigen Stoffen und höherer Temperatur.* Vf. verwendet zu seinen Verss. das W. der Schwabach, eines Baches, an dem Erlangen gelegen ist. Bei 35—37° nahm im allgemeinen die Menge der Wasserbakterien ab, während die Fäulniserreger eine Zunahme erfuhren. Diese Erscheinung trat noch mehr zu Tage, als fäulnisfähige Stoffe (Fleisch) dem W. zugesetzt wurden. Die Choleravibrionen gingen im W., auch bei Ggw. der letzteren Stoffe, schon nach 48 Stdn. trotz der günstigen Temperatur zu Grunde; sie liefsen sich selbst mit dem Peptonverf. nicht mehr nachweisen. (Münch. med. Wchschr. Nr. 44; Hyg. Rundsch. **6**. 556.) PROSKAUER.

Ch. Sluyts, *Untersuchungen über die Eigenschaften des Choleratoxins.* Zur Bereitung des Choleratoxins ist es nicht erforderlich, besondere Kulturmedien zu verwenden; es bildet sich in reichlichen Mengen sowohl auf der Kartoffel, als auch in gewöhnl. Bouillon, ebenso in Bouillon mit $2^1/_2$% gewöhnl. Gelatine oder in der von

Gamaleia empfohlenen (aus Kalbsfüfsen) bereiteten Bouillon. Der Hund ist das beste Versuchstier für das Choleratoxin. Choleratoxin, welches 1—$1^1/_2$ Stdn. lang auf 120° erwärmt war, vermochte Hunde noch zu töten; das Gift war also durch die Erwärmung nicht vernichtet. Das gleiche gilt von der Belichtung durch die Sonne, selbst wenn man sie 24 Stunden lang andauern läfst. Ebensowenig, war ein 16 Stdn. lang durch die Kultur hindurchgeführter Luftstrom im Stande, das Gift zu vernichten. Das Toxin wird durch Einw. von Magen- u. Pankreassaft nicht unwirksam. Der Vf. rangiert es unter die zusammengesetzten albuminoiden Stoffe, er findet aber keinen Grund, es wie Gamaleia dem Nucleoalbumin zuzuzählen, welches sich in ein für den Darm unwirksames Nucleïn umwandeln könne. Das Toxin des Bact. coli commune u. dasjenige der Cholera haben die gleichen pathogenen Eigenschaften für Mensch und Tier; beide besitzen auch in chemischer Beziehung grofse Verwandtschaft. Vf. zweifelt nicht, dafs das erstere eine beträchtliche Rolle bei der Choleraerkrankung spielt, sei es, dafs es die Wirkung des Choleratoxins unterstützt oder nachwirkt, wenn die Choleravibrionen bereits wenig zahlreich geworden oder verschwunden sind. (La Cellule **10**. Heft 1; Hyg. Rundsch. **6**. 722.) Proskauer.

Arthur Dräer, *Die Bakterien der künstlichen Mineralwässer, speziell des Selterswassers, und der Einflufs der Kohlensäure auf dieselben, sowie auf Choleravibrionen.* Der Keimgehalt des künstlichen Selterswassers schwankt nach den Unterss. von Sohnke, Pfuhl, Hochstetter (**87**. 540) und Vf. zwischen 10—75 000 im Kubikzentimeter. Derselbe kann herrühren entweder von den in den nicht sterilisierten Flaschen zurückgebliebenen Resten von Spülwasser oder von der üblichen Filtration des destillierten W. durch ein Kies- oder Kohlefilter, das als Brutstätte für Bakterien anzusehen ist. Die meisten der gefundenen Mikroorganismen sind durchaus harmlos; gelegentlich können aber durch die Flaschenspülreste Infektionserreger in das Selterswasser gelangen, und es entsteht daher die Frage, ob solche Keime daselbst längere Zeit lebensfähig bleiben können. Die Kohlens. zeigt zwar bei genügend langer Einw. baktericide Eigenschaften (Fraenkel, **89**. I. 49), welche ausreichen, um die zum Teil doch recht widerstandsfähigen Keime des Selterswassers zu töten, namentlich, wenn dasselbe im hellen Zimmer aufbewahrt wurde, am wenigsten bei Konservierung im Eisschrank. Bei pathogenen Bakterien war die Einw. der Kohlensäure noch viel bemerkbarer. In allen Versuchsfällen waren die Choleravibrionen noch vor Ablauf des zweiten Tages vernichtet. Es ergiebt sich hieraus für die Praxis die Vorsicht, zur Zeit einer Choleraepidemie das künstliche Selterswasser noch mindestens zwei Tage vor dem Genusse aufzubewahren.

Vf. hält den von der Rhein. Ges. für Metallind. Greve, Herzberg u. Co. in Köln in den Handel eingeführten Apparat (**96**. I. 173), der gestatten soll, billig und leicht kohlensäurehaltiges W. herzustellen, vom hygienischen Standpunkte nicht für empfehlenswert, da die Gefahr vorliegt, dafs bei Benutzung desselben von Wirten, Kleinhändlern etc. nur zu leicht schlechtes, gesundheitsschädliches Wasser verwendet werde; er befürwortet denselben für Krankenhäuser, Fabriken, einzelne Familien, kurz überall da, wo man sicher geht, dafs gutes Trinkwasser Verwendung findet. — Schliefslich warnt der Vf. vor den von Czaplewski (**96**. I. 173) bei dem Apparate „Neptun“ untersuchten und empfohlenen Berkefeldfiltern, da diese meistens vom Publikum nicht genügend gereinigt werden und dann das W. eher verschlechtern, als verbessern. (Centr.-Bl. f. allg. Gesundhtspfl. **14**. 424; Hyg. Rundsch. **6**. 553—54.)

Proskauer.

Czaplewski, *Zur Benutzung des Kohlensäureapparates Neptun.* Vf. wendet sich gegen das in der Hyg. Rundschau verfafste Referat (Ref. Blasius-Braunschweig) über die Arbeit von Dräer (vgl. vorst. Ref.) u. präzisiert seinen Standpunkt dahin, dafs man gute Resultate mit dem „Neptun“ nur haben wird, wenn man damit in

zweckmäſsiger Weise und sorgfältig arbeitet. Falls dagegen der App. zur Darst. von kohlensaurem W. aus nicht keimfreiem, ja womöglich verseuchtem Wasser verwendet wird, könnte er unter Umständen geradezu zur Ausbreitung von Epidemien Veranlassung geben. Durch gut sterilisierte Berkefeldfilter in Verb. mit dem App. nach dem Vorgange der Gebr. Franz dürfte diesem Übelstand vorgebeugt sein. Diese Ansicht war in der früheren Arbeit des Vfs. (**96**. I. 173) bereits ausgesprochen. Vor den Berkefeldfiltern, die mit zu den besten Filtrierapparaten gehören, zu warnen, liegt kein Grund vor, wohl aber vor einer schlechten Behandlung dieser Filter, weil sonst der erhoffte Erfolg ausbleibt. (Hyg. Rundsch. **6**. 715—16. Königsberg i. Pr.) Prosk.

R. Blasius, *Bemerkungen zu vorstehendem Artikel.* Vf. weist durch wörtliche Anführung von Citaten aus der Dräer'schen Arbeit: „Die Bakterien der künstlichen Mineralwässer etc.“ nach, daſs sein Referat darüber rein objektiv gehalten sei, und daſs man die von Dräer aufgestellten Sätze in einen Schluſssatz zusammenfassen könne, wie er sich in dem zitierten Referat befindet; der daselbst vorhandene Passus, soweit er die Warnung vor dem „Neptun“ und den Berkefeldfiltern ausspricht, giebt richtig die Meinung Dräer's wieder. (Hyg. Rundsch. **6**. 716—17. Braunschweig.) Proskauer.

G. Ajello und **C. Parascandolo**, *Die Ptomaine als Ursache des Verbrennungstodes.* Allen anderen Ansichten gegenüber schlieſsen sich die Vff. der zuerst von Kjanitzin ausgesprochenen Meinung an, daſs die Ursache des tödlichen Ausganges bei ausgedehnter Verbrennung ein im Blute nachweisbares Ptomain sei; auch Lustgarten hat aus der Ähnlichkeit des klinischen Verlaufes mit einer Vergiftung geschlossen, daſs eine solche vorliege, und hat sie durch die Bildung eines Ptomaines durch Bakterien, welche die Brandwunden infizieren, zu erklären versucht. Nach der Brieger'schen Methode aus normalen Körpergeweben hergestellte Verbb. zeigten sich indifferent Tieren gegenüber, so daſs die Abwesenheit von Ptomainen in diesen Geweben bei normalem Zustande dadurch als dargethan erachtet wird. Dagegen lieſsen sich nach dem gleichen Verf. aus Körperteilen, die einer Verbrennung ausgesetzt gewesen waren, giftige Stoffe isolieren. Am heftigsten wirkte das aus den verbrannten Muskeln hergestellte Gift, schwächer das aus den Intestinis u. am schwächsten das aus dem Blute gewonnene. Daraus muſs man schlieſsen, daſs das Ptomain am Orte der Verbrennung gebildet und erst nach der Resorption durch Autointoxikation tötet. Das Blut injizierter Tiere zeigte ferner dieselben Veränderungen, als dasjenige verbrannter. Wird die sofortige Abtragung der verbrannten Teile bewirkt, so wird die Resorption der Ptomaine u. damit das Auftreten der Vergiftungssymptome verhindert. Mit Hinsicht auf die Verschiedenheit der Symptome kann man es ausschlieſsen, daſs die Todesursache bei Verbrennung die Toxine des Proteus seien. (Gaz. degli Ospedali **1896**. 12/7.; Wien. klin. W. **9**. 780—81.) Proskauer.

A. Péré, *Mechanismus der Verbrennung ternärer Körper durch eine Gruppe aërober Mikroorganismen.* Vf. untersuchte den Abbau von Zuckerarten mit durch 3 teilbaren Kohlenstoffatomen u. von mehratomigen Alkoholen durch Tyrothrix tenuis, Bac. mesentericus vulgatus u. Bac. subtilis. Als Nährfl. (A) diente einmal eine Lsg. von 1 % Ammoniumphosphat, 0,5 % Ammoniumsulfat und 0,2 % Kaliumphosphat, zu welcher der zu studierende ternäre Körper zugesetzt wurde. Die Lsg. wurde in neutralisiertem Zustande geimpft. Als zweite Nährlsg. (B), in welcher der Stickstoff in organischer Bindung vorhanden war, diente ein Fleischextrakt von 1 Tl. Fleisch und 2 Tln. W. In 200 ccm der Lsgg. wurden 20 g Mannit gelöst; nach 30-tägigem Wachstum der Mikroorganismen darin wurde die mit Citronens. angesäuerte Kulturfl. destilliert. Die Destillationsrückstände von Lsg. A. mit Mannitzusatz erwiesen sich bei allen drei Mikroben als optisch aktiv und reduzierten Fehling'sche Lösung. Aber während Tyroth. ten. und Bac. mesenter. vulg. eine rechtsdrehende Flüssigkeit

geliefert hatten, war die vom Bac. subtil. erhaltene stark
Falle war, wie die Osazonreaktion erwies, d-Mannose,
standen. Das Destillat der Kulturflüssigkeiten von der
alk. Kupferlsg. ebenfalls u. war linksdrehend. Vf. glaubt,
flüchtiger Aldehyd befindet von dissymmetrischer Moleku
Eigenschaften den Aldosen nahesteht, und dafs die He
Zwischenprod. sind zwischen dem Mannit und dem n
flüchtigen Aldehyd bei der Zerlegung des mehratomigen A
kroben. In einer Mannit enthaltenden Bouillon (B) war
vorher, dagegen war das Destillat schwächer linksdrehend

In der Nährlsg. A, die mit Erythrit versetzt war, l
Mikroben beobachten können; die erythrithaltige Bouill
tägiger Züchtung der Bakterien weder einen reduzieren
Körper. Anders verhielt sich das Glycerin (5%), das
lieferte, dafür aber linksdrehende Destillate. Hier, wie b
tige aldehydartige Körper ohne Einw. auf fuchsinschwe
Mannit und aus Glycerin erhaltenen flüchtigen Verbb. fü
der Behandlung mit Natriumamalgam Isopropylalkohol, A
Alkohole wurden nach der DUCLAUX'schen Tropfenmeth
bestimmt.) Daraus wird weiter geschlossen, dafs der Al
aus denen er hervorgegangen ist, je drei Atome C im Mol
weiteren auf die Ergründung der Konstitution abzielende
erscheinen, dafs eine linksdrehende *Glycerose* vorliege.
zersetzlichen Sirup, ist ll. in den bekannten Lösungsmitte
azin ein leicht zersetzliches Hydrazon, — dagegen hat Vf.
tischen Eigenschaften nicht erhalten können — u. schein
Glycerose nicht identisch zu sein. Mineralss., selbst ve
Wärme an, wobei die Fl. das Vermögen, fuchsinschwefl
Alk. reagierende Metallhydrate zers. sie ebenfalls.

Tyrothrix verwandelte zur Lsg. A hinzugefügte Stärke
cerose, in Lsg. B war nur Glycerose gebildet worden. Malt
durch Tyrothrix hydrolysiert und aus der gebildeten Dex
— Das Gleiche gilt für Saccharose. Bei der Abspaltung
thrix mit Vorliebe die hier bei der Hydrolyse gebildete Lä
cus verhält sich ebenso, dagegen bevorzugt der Bac. subti
Die Geschwindigkeit, mit welcher der Abbau der Verbb
Bakterien geschieht, verläuft verschieden und ist nicht
terienart, sondern auch von der Zus. des Nährbodens und
hydrat. Die mehratomigen Alkohole gehen unter der
langsame Oxydation in Aldosen und Ketosen über; die H
baut zu einer Triose. (Ann. Inst. PASTEUR **10**. 417—48.

Pharmazeutische Chemie

Aufrecht, *Untersuchungen neuer Arzneimittel, Des*
der Krankenpflege. Germol ist ein aus England importie
dem Kreolin ähnlich ist u. mit wenig W. eine milchig tr
färbende Fl. giebt, die auf Zusatz von viel W. klar wird.
gelatinöse M., die auf weiteren Zusatz von Ä. sich löst.
sich Germol, ohne einen erheblichen Rückstand zu hint
(Pharm. Ztg. **41**. 484. 18/7. Berlin.)

ch, *Untersuchungen über die Sekrete.* 19. **Karl Dieterich**, *Über das blut.* Gegenwärtig kommt nur noch das Drachenblut von Daemono-ıer Rottanpalme, in den Handel. Das untersuchte Rohharz (Handels-is" von GEHE & Co.), welches weder freie SS. u. flüchtige Öle, noch Ketone, die mit $NaHSO_3$ reagierten, enthielt, bestand aus folgenden *racoalban*, $C_{20}H_{40}O_4$, weifses, indifferentes Harz, wird aus der äth. Lsg. nit A. gewonnen und ist gegen Alkali beständig (Ausbeute ca. 2,5%). itrodracoalban, $C_{20}H_{37}O_4(NO_2)_3$, *Triamidodracoalban*, $C_{20}H_{37}O_4(NH_2)_3$, $C_{20}H_{37}O_4(NH.COCH_3)_3$ (?). — II. *Dracoresen*, $C_{26}H_{44}O_2$, gelbes, indiffe-ıs dem alkoh.-äth. Filtrat der Dracoalbanfällung durch Abdampfen zur rahieren des Rückstandes mit PAe. erhalten, F. 74° (Ausbeute $13^1/_2$%). *Harzestergemisch*, bleibt nach Abscheiden des Dracoalbans u. -resens te, durchsichtige Masse zurück und bildet den Hauptbestandteil des F. 72° (Ausbeute 57%). Es besteht aus zwei Estern, dem *Benzoyl-resinotannolester*, $C_6H_5COCH_2COC_8H_9O$ (in geringer Menge), und dem *icoresinotannolester*, $C_6H_5COC_8H_9O$ (in gröfserer Menge). Bei der wss. Harzestergemisches erhält man Benzoës., *Dracoresinotannol*, $C_8H_9.OH$, on, bei der alkoh. Verseifung anstatt Acetophenon jedoch Essigs. — nol, hellbraunes Pulver, gehört zur Klasse der Resinotannole, löst sich prachtvoll roter Farbe, bildet ein braunes Acetylderivat und ein un-ılisalz und giebt bei der Oxydation Pikrins. und bei der trockenen l., Toluol, Styrol, Phenylacetylen, Guajakol, Kresol, Pyrogallol, Phloro-in, Phenol, Essigs. — Zimmts. konnten Vff. nicht auffinden, während ır diese S. nachgewiesen haben wollen. Letztere haben möglicherweise rte Droge untersucht, während Vff. vielleicht mit einer bereits oxydierten en, bei der die Zimmts. schon in Phenyl-β-oxyakryls., $C_6H_5COH{=}CH$. ıolformel), übergegangen war. Letztere konnte sich dann bei der wss. die tautomere Benzoylessigs., $C_6H_5CO.CH_2COOH$ (= Ketonformel) aus bei weiterer Oxydation Ketonspaltung erfolgte. — IV. *Ätherunlösliches* chwarzes, amorphes Pulver, in geringen Mengen aus den Rückständen ıktion des Drachenblutes durch Auskochen mit A. und Fällen mit Ä. V. *Phlobaphene*, aus obigen, von ätherunlöslichem Harz befreiten Rück-ı Ausziehen mit Alkalien in sehr geringer Menge erhalten, glänzend ver, welches als Spaltungsprod. von Gerbstoffen zu betrachten ist und hwarzblauen Nd. giebt. (Arch. der Pharm. **234**. 401—37. 3/8. [15/2.] Univ.-Inst.) v. SODEN.

ch u. **K. Dieterich**, *Über das Palmendrachenblut.* (Schweiz. Wchschr. 31—83. 31/7. — C. vorst. Ref.) v. SODEN.

Einwirkung von Eisenchlorid auf Quecksilber. Eine von LAURENZ an-hode zur Darst. von Ungt. hydrarg. ciner. besteht darin, dafs 3 kg Hg . von 50 g kryst. $FeCl_3$ in 250 g W. $^1/_4$ Stunde lang gebeutelt werden h 10—15-maliges Dekantieren vom Fe befreite sogen. Quecksilberpaste ig Ungt. simplex 24 Stunden lang verrieben wird; dann wird der übrige zugefügt. Vf. fand, dafs das hierbei erfolgte „Abtöten" des Hg durch von gebildetem Hg_2Cl_2 auf den durch das Beuteln entstandenen kleinen ervorgerufen wird. Eine derartige Quecksilbersalbe enthält daher Calo-Bildung nach folgenden Gleichungen verläuft:

$$2Hg + Fe_2Cl_6 + H_2O = Hg_2O + Fe_2Cl_4 + 2HCl;$$
$$Hg_2O + 2HCl = Hg_2Cl_2 + H_2O.$$

ır.-H. **37**. 547—48. 20/8.) v. SODEN.

M. Klar, *Urea pura.* Chemisch reiner Harnstoff
haben. Weiſse, feine Nadeln oder quadratische Prismen
klar l. in 20 Tln. absol. A., swl. in Ä., F. 132—133°, be
blech anfangs schm., dann NH_3 entwickelnd, wobei di
flüssiger, dann breiartig wird und zuletzt nach Aufhö
schmutzig weiſsen M. von Cyanurs. erstarrt. Bei weitere
gelb und muſs sich, ohne Rückstand zu hinterlassen, ve
stofflsg. ($^1/_{20}$) darf durch Bariumnitratlsg. nicht verän
innerhalb 3 Min. nur schwache Opaleszenz zeigen, wel
schwinden (Cyanate u. Cyanurate), noch beim Erwärmen
darf (Sulfide, Sulfite, Thiosulfate). Die Harnstofflsg. d
verbb., keine HNO_3 oder Oxals. enthalten und mit (NH
10 ccm Harnstofflsg. dürfen mit einigen Tropfen Kupfe
keine zwiebelrote bis violette Färbung zeigen (Biuretr
stoffs: 1 Kryställchen mit 1 Tropfen konz. Furfurollsg
1 Tropfen HCl versetzt, giebt eine violette, nach einiger
Färbung. (Pharm. Centr.-H. **37**. 550—53. 20/8.)

Fuchs und **Schiff**, *Eine neue Ammoniakbenzinseife*
land importierte Seife bildete eine gelblichbraune, nach
sich mit Bzn. in jedem Verhältnis emulgierte. Sie ist d
Rindstalg mit KOH und NH_3 entstanden; beim Aussal
NaCl war ein Teil der Kaliseife in Natronseife umgeset
solchen Benzinseife empfiehlt sich folgende Vorschrift:
geschm. Talgfettss. werden 40 kg Kalilauge von 17° Bé
tragen und gut verrührt, hierzu bei derselben Tempera
zuletzt 40 kg geschm. Talgfett zugerührt. Diese Seife k
reinigende Paste verwendet werden. (Seifensieder-Ztg. 1
Wien. Lab. d. chem. Centralversuchsstation.)

C. Glücksmann, *Zur Haltbarkeit des Solutio Fow*
Gehalt der arsenigen S. in Solutio Fowleri durch Lich
$^1/_2$ Jahres nicht wesentlich beeinfluſst, und hat der 5%
Pharmakopöe keinen sonderlichen konservierenden Ei
namentlich Benyšek (**96**. I. 1131; vgl. auch S. 397) ent
mit unreiner arseniger S. und einer nicht rite dargestel
Solutio Fowleri experimentiert hat. Die Kritik Beny
folgerungen der Arbeiten Feuer's nicht. (Pharm. Post **29**

Theodor Peckolt, *Nutz- und Heilpflanzen Brasili*
Von den Magnoliaceen bespricht Vf. die *Talauma ovata*
in ihrer Heimat „Canella de brejo" (Sumpfzimmtblume)
die beim Reiben einen angenehmen Geruch verbreite
0,672% α-Weichharz, 2,655% β-Weichharz, 1,417% indif
0,037% Cumarin, 0,41% Gerbs., 9,77% Extrakt, 3,4% A
teilen lieſs sich noch ein bitterschmeckender krystallin
Natur nicht näher festgestellt ist, und der mit konz.
dunkelpurpurrote Färbung giebt. Die Rinde der Pflan
Michelia Champaca L. (kleine Magnolia) besitzt wohlriec
mit Mammonaöl (durch Auskochen mit W. gewonnenes R
benutzt werden. Eine Unters. des Riechstoffes konnte Vf
ausführen. Die lufttrockenen Samen gaben 32,15% eines
Öles, D^{22}. 0,9050, ferner 4,2% in Ä. l. Harz, 0,588% in
und ein in h. A. l. Harz, das sich mit Salzs. violettrot

raceae wird *Drinys Winteri Forst. var. granatensis Eichl.* geschildert; silien unter dem Volksnamen „Canella branca“, „Canella Meladinha“, ie Cotorinde stammt nicht von dieser Drinys. Die Rinde, von zimmt-iche, dient als Tonicum und Stimulans. Vf. hat chemische Analysen sgeführt. Die Varietät „revoluta Eichl.“ („Bitterer Zimmt“, „Tapir-pharmakologischer Beziehung angeführt, ferner „angustifolia Eichl.“ ta“, „Para tudo“ [= „für Alles“] benannt), welche 0,9% eines farb-enthält, das schon in kleinen Dosen mit Ricinusöl als kräftig wirken-l benutzt wird. In der Var. revoluta fand Vf. 52,5% W., 0,333% Fett, 3,9% Harze, 0,6% amorphen Bitterstoff, 11,83% Extrakt etc., Gerbs., Drymin u. Drymins. wurden nicht nachgewiesen. Die Fett-t — wahrscheinlich verschiedentlich das auch von HOLMESin den ene Drymol $C_{28}H_{50}O_2$. (Ber. Deutsch. pharm. Ges. **6**. 157—64.) PROSK.

Analytische Chemie.

lorensen, *Über die Anwendung des normalen Natriumoxalats in der* Das bei 125—150° getrocknete normale Na-Oxalat bietet gegenüber at und der Oxals. wegen seiner leichten Reingewinnung und seiner Vorzüge und wird deshalb zu allen den Urtiterstellungen empfohlen, ier krystall. Oxals. verwendet wurde. (Nyt Tidsskrift for Fysik og 3; Sep. v. Vf. [April.] Kopenhagen. Chem. Lab. des Polytechnikums.) HEFELMANN.

ch und **O. Heidenreich,** *Über die Bestimmung des Schwefels in un-ulfiden.* VI. Mitteilung. *Analyse von käuflichem Mussivgold (SnS_2) trome* (vgl. S. 201). 0,5 g Mussivgold werden im Einschliffapparat er-3 in die mit 3—4%ig. H_2O_2 oder mit sehr verd. HCl u. Br gefüllten getrieben ist, nach dem Erkalten wird Rohr + Zinns. gewogen u. der ler Vorlagen mit sd. $BaCl_2$-Lsg. gefällt. — Zur Bestimmung des Cl mit stark verdünnter HNO_3 digeriert und mit $AgNO_3$ gefällt. Er-ate:

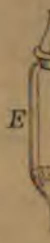
	Sn	S	Cl	H_2O
. . . . .	64,71%	33,15%	0,36%	0,28%
. . . . .	64,61 „	32,99 „	0,39 „	0,30 „
. . . . .	0,05 „	0,16 „	0,03 „	0,02 „

. **12**. 358. 10/8. [April.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HESSE.

Zaleski, *Ein zweckmäfsiges Verfahren zur Bestimmung der Kohlen-biger Tiefe wenig zugänglicher Behälter von Säuerlingen.* Zur Wasser-e dient ein dickwandiges, schmales, mit Ausgufsteilungen versehenes, issendes Gefäfs, welches an einer langen, festen Holzstange, die nach Aufschrauben weiterer Teile verlängert werden kann, befestigt ist. In e sind in genau abgemessenen Abständen Metallringe eingeschraubt, nen langen Kautschukschlauch von 5—7 cm lichtem Durchmesser durch-gleich zur Messung der Tiefe dienen. Durch den doppelt durchbohrten äfses geht ein mit dem Kautschukschlauch verbundenes kurzes Glas-ein längeres bis auf den Boden des Gefäfses reichendes knieförmiges

REESE LIBRARY UN...

Glasrohr. Beim Einsenken dieses App. in die gewünschte T
W. durch letzteres in das Gefäfs, während die Luft aus d
Röhrchen und die obere Mündung des Kautschukschlau
Durch Ansaugen wird das Wasser in dem Gefäfs einige Male erneuert, dann der Kautschukschlauch mit einer Klemmschraube abgeschlossen und das Gefäfs aus dem Bassin herausgenommen. Die Entleerung desselben und die CO_2-Bestimmung des zu untersuchenden W. mittels $Ba(OH)_2$ etc. geschieht unter den bekannten Vorsichtsmafsregeln. (Chem.-Ztg. **20**. 663–64. 26/8.)
v. Soden.



J. L. Beeson, *Einfacher und zweckmäfsiger Extraktionsapparat für Futtermittelanalysen.* Der Apparat in Fig. 67 ist eine Modifikation des Johnston-Extraktors. Das Extraktionsrohr *E* hat am Boden ein Platinsieb eingeschmolzen und trägt einen Rohrstopfen, der das Durchleiten indifferenter Gase beim Trocknen der Substanz ermöglicht. Beim Abkühlen und Wägen werden beide Enden von *E* mit Kautschukhütchen verschlossen. *E* sitzt in einem Stutzer'schen Rohr *S*, das mit dem Siedekolben und dem Kühler verbunden ist. Durch das Stopfenrohr *F* von *E* tropft das Extraktionsmittel genau auf die Mitte der Substanz, wodurch ein Verspritzen der letzteren verhütet wird. Bezugsquelle: Max Kähler und Martini, Berlin. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 744—45. August. [15/6.] Louisiana. Ex

P. Jannasch, *Über die Trennung des Quecksilbers Kupfer durch Glühhitze im Sauerstoffstrom.* Gemeinsam
im Anschlufs an die Trennung von Hg und Sn (S. 210)
werkstelligt. — A. Vorausgehende Fällung durch
Oxydation des Filters mit rauchender Salpete
apparat. — 1. *Trennung von Antimon und Quecksilber.*
ist Verbrennung des vom Sulfidniederschlag befreiten Fil
1,5, und vollkommene Verwandlung des Schwefelantimon
Erst wird das Filter vollkommen verbraunt, dann der Nd
im O-Strom allmählich geglüht unter Übertreiben der De
Bunsenbrenner. Es sublimiert nicht die geringste Spur Sb
SbO_2 wird sofort nach dem Erkalten gewogen, das verf
Angaben bestimmt. — Vf. teilt noch einige Vorsichtsma
Resultate mit. — 2. *Trennung des Quecksilbers von Kupf*
0,2 g $HgCl_2$ wurden in HCl gel., auf 250 ccm verd., na
H_2SO_4 heifs mit H_2S gefällt, der getrocknete Nd. vom
ascht und dann der Nd. im O-Strom bis zum vollständi
hitzt. Die Vorlagen enthielten verd. HNO_3 und Bromwa

entweder direkt gewogen oder in w. HNO_3 gel. und mit NaOH gefällt. Das Hg in der Vorlage wurde als Sulfid bestimmt.

B. Glühen des mit Salpetersäure u. Magnesia im Einschliffapparat eingetrockneten Gemisches. 0,3 g Quecksilberoxyd und 0,2 g Arsentrioxyd werden bei Wasserbadwärme in verd. HNO_3 gel., bei 120° eingetrocknet, Gemisch mit wenig W. aufgenommen, mit 0,6 g chlorfreier Magnesia versetzt und allmählich auf 180° erhitzt. Das Rohr wird dann im O-Strom geglüht und alles Hg übergetrieben. Der Rückstand wird in 5 ccm konz. HNO_3 gel., mit 3 g Citronens. versetzt und das nach Zusatz von NH_3 erhaltene Ammonmagnesiumarseniat in bekannter Weise behandelt. (Z. Anorg. Ch. **12**. 359—64. 10/8. [April.] Heidelberg. Univ.-Lab.)
HESSE.

A. Swoboda, *Eine neue Reaktion auf Pikrinsäure.* Versetzt man eine k. wss. Lsg. von Pikrins. mit einer k. wss. Lsg. von Methylenblau, so entsteht sofort ein flockiger, violetter Nd., in Ä., Chlf. und h. W. mit blauer, resp. grüner Farbe l. (wahrscheinlich bildet sich ein Pikrat). Die blaue Lsg. des Nd. in Chlf. hinterläſst beim Verdunsten einen violetten Rückstand. Bei Unters. von mit Pikrinsäure gelb gefärbten Lacken löst man den Lack mit einigen Tropfen A. und fällt dann mit Methylenblaulösung. (Z. Österr. Apoth.-V. **34**. 617—18. 20/8. Rohitsch-Sauerbrunn.)
V. SODEN.

Alex. v. Asbóth, *Die kritische Temperatur der Flüssigkeiten und eine neue Methode zur Bestimmung der Identität der Fette, Öle etc.* Vf. beschreibt zunächst die von L. CRISMER (**95**. II. 1059) angegebene, zur Identifizierung von Fettkörpern, KW-stoffen und äth. Ölen herangezogene Bestimmung der kritischen Lösungstemperaturen dieser Substanzen, ohne Neues zu bringen. Er bestätigt durch seine an 118 Körpern gemachten Beobachtungen, daſs diese Temperatur in hohem Maſse von der Quantität der angewandten Körper unabhängig ist. CRISMER erhielt unter Anwendung von A. von D. 0,8195 als Lösungsmittel für Naturbutter 94—106°, für Oleomargarine 125°, für Margarine 123,5 und 122°. Vf. fand mit A. von D. 0,8332 für Naturbutter 111—115° (acht Proben), für Kunstbutter 133 und 133,5°, für Oleomargarine 142°. Die minimalen Differenzen zwischen diesen Werten für Naturbutter einerseits u. ihren Surrogaten andererseits sind groſs genug, um eine Butterfälschung mit Margarine etc. zu erkennen. (Vergl. WEISS S. 71 und K. DIETERICH S. 517.) (Chem.-Ztg. **20**. 685—86. 2/9.)
SCHMITZ-DUMONT.

Alfred H. Allen, *Zur Analyse von Cremor tartari.* Unter 2*a* (S. 549) muſs es wie folgt heiſsen: Man titriere das Filtrat mit $^1/_{10}$Normal-HCl und Methylorange. Bei reinen Proben wird genau dieselbe Menge S., wie unter 1. Alkali verbraucht. Die Ggw. von Ca-Tartrat stört nicht. Jeder Kubikzentimeter Minderverbrauch an S. entspricht 0,36% $CaSO_4$ oder 0,72% $KHSO_4$, jeder Mehrverbrauch dagegen deutet auf die Ggw. von neutralem K-Tartrat hin, u. zwar entspricht jeder Kubikzentimeter 0,60% dieses Salzes. Durch SO_3-Bestimmung in der titrierten Fl. läſst sich der Gehalt an $CaSO_4$- oder $KHSO_4$ berechnen. Will man nicht groſse Voll. $^1/_{10}$Normallsgg. verbrauchen, so verwendet man $^1/_2$Normallsgg. bei Einwage von 3,762 g Weinstein; jeder Kubikzentimeter entspricht dann 2,5% Weinstein. (Analyst **21**. 209.)
HEFELMANN.

Litteratur.

Poggendorff, Biographisch-litterarisches Ha
schichte der exakten Wissenschaften. Dritter Ba
B. W. Feddersen u. **Prof. Dr. A. J. v. Oettinger**, Le
Seite 193—384. Leipzig 1896. JOHANN AMBROS. BARTH.

Die vorliegende Doppellieferung dieses Werkes, welch
besprochen haben, umfaſst die Namen von BRIART bis D

Schmidt, Dr. Ernst, Geb. Regierungsrat, o. Profess
burg, Anleitung zur qualitativen Analyse. Viert
und 6 Tabellen. Halle a. S. 1896. TAUSCH & GROSSE.
2,50 Mark.

Vorliegende Anleitung, welche innerhalb von zwölf
hat, ist gegenüber der dritten Auflage nur wenig verände
des im Laboratoriumsunterricht trefflich bewährten Leitfa
wichtigsten Rkk. der bekannteren anorganischen Basen
Essigs., Weins. und Oxals. enthalten, welche allenthalben
tisch erläutert werden. Die zweite Abteilung führt den Stu
der Vorprüfungs-, Lösungs- und Aufschlieſsungsverfl. in
erwähnter Stoffe ein und zeichnet sich besonders durch
Zuverlässigkeit der Trennungsmethoden aus. Alle vom
übersehenen Kautelen, von denen das gute Gelingen ei
allein abhängt, sind durch liegende Schrift hervorgehobe
die Rkk. der in der analytischen Praxis seltener vorkom
Ameisens., Bernsteins., Äpfels., Citronens., Benzoës. und
endlich auch ein systematischer Gang zur Ausmittelun
vorgezeichnet. — Das äuſserlich gut ausgestattete Buch

Kalmann, Wilhelm, Professor und Fachvorstand
schule in Bielitz, Kurze Anleitung zur chemischen
und Prodd. der landwirtschaftlichen Gewerbe u.
drei Abbildungen im Text. Gr. 8⁰. XIII u. 133 SS. Lei
DEUTICKE. Preis 3 Mark.

Die Anleitung soll sowohl dem angehenden, als auch
nischen Chemiker zum Gebrauche im Laboratorium diene
das Selbststudium sein, weshalb Vf. die Zahl der Abbildu
Letztere Skizzen beziehen sich auf STAMMER's Gasbürette
und auf die bisher unbekannte OPL'sche Gasbürette.
folgende Untersuchungsobjekte besprochen: W., Zucker u.
u. Rauchgase, stärkemehlhaltige Rohmaterialien, Malz, Bi
Spiritus, Liköre, Düngemittel, Futtermittel, Fette u. Mi
groſsen Fülle des auf 133 Seiten verarbeiteten Stoffes wir
daſs manche Objekte eine unzureichende Behandlung er
Beurteilung nach den Analysenergebnissen oft nur gestrei
daſs das Büchlein im Unterrichtslaboratorium für Lehre
kommenes und brauchbares Hilfsmittel abgeben wird,
Meinung, daſs es auch dem in der Praxis stehenden Ch
fangreicherer Werke ersparen kann, wenn er auſserhalb se
Unterss. gelegentlich vorzunehmen hat. Die Ansprüche
Gebieten der angewandten Chemie sind so hoch, daſs ein
zum gewünschten Ziele führen kann. Wenig Vertrauen
Methoden erweckt der Rat, zur Kalkbestimmung im W. Ca
wie auch in Oxyd überzuführen und, wenn beide Bestimm
gramme differieren, das Mittel derselben als das richtige
gröſserer Differenz jedoch nur der Bestimmung als CaO V

Cl entweder gewichts- oder maſsanalytisch und SO_3 in üblicher Weise
mmt werden, genügen sicher nicht; Cl wird bekanntlich bei der tech-
analyse stets volumetrisch nach MOHR, und SO_3 durch Fällen des
dem Benzin- oder Spiritusbrenner über S-freier Flamme eingeengten
estimmt, wenn geringe Mengen von Sulfaten überhaupt nur sicher nach-
so mehr, wenn dieselben zuverlässig bestimmt werden sollen. Unver-
r Satz betr. der salpetrigen S.: „Nachdem die WW., wenn überhaupt,
ge Mengen an dieser enthalten, so genügt der qualitative Nachweis".
ielen aus anderen Kapiteln lieſse sich leicht zeigen, daſs dem Lehrer
rig bleibt, um den Schüler vor Irrtümern betreffs der Ausführung
schickt ausgewählten analytischen Verff. u. der Ableitung von Schlüssen
bnissen zu bewahren. HEFELMANN.

r. **Alexander**, Geheimer Regierungsrat und Professor der Chemie an
schen Hochschule Aachen. FRIEDRICH MOHR's Lehrbuch der
alytischen Titriermethode. VII. Auflage. Gr. 8°. VIII. und
SS. Braunschweig 1896. FRIEDRICH VIEWEG & SOHN. Preis 35 M.

ende siebente Auflage des rühmlichst bekannten Werkes enthält gegen-
nem Jahrzehnt erschienenen sechsten einen Zuwachs zahlreicher neuer
gen sind weniger wichtige Abschnitte gekürzt und solche, welche aus
er Maſsanalyse herausfallen, wie technische Gasanalyse, Bier, Wein,
hle, Torf, ganz gestrichen worden, um die Bogenzahl nicht zu ver-
geschränktes Lob verdient die kritische Sichtung der zur Legion an-
olumetrischen Verfahren der reinen und angewandten anorganischen
ger glücklich ist dagegen der auf anorganisch-analytischem Gebiete
Autor bei der Auswahl der Methoden für Arbeiten auf dem Gebiete
en organischen Chemie gewesen. Kein praktischer Analytiker dürfte
ebestimmung in Wein, Most, Bier, die Harnsäure- und Harnstoff-
Harn, die Esterverseifung, die Seifenuntersuchung u. a. nach den
rfahren des MOHR-CLASSEN'schen Handbuches vornehmen. Wurden
ch-analytische Verfahren beibehalten, so hätten die Methoden der
nung und die maſsanalytischen Verf. zur Unters. der Fette u. a. auch
n sollen. Von bekannteren anorganischen Methoden vermiſst man die
eleganten Salpetersäurebestimmungsmethode von ULSCH. Auch die
führung in die Technik der Maſsanalyse erscheint einer Umarbeitung
ie nicht auf der Höhe der Zeit steht. Wer die Blaseflasche auf S. 28,
izzen der kaum noch gebräuchlichen Formen der GAY-LUSSAC'schen
chtet, fühlt sich in alte Zeiten versetzt. SCHELLBACH's Büretten,
ueste Ablesung gestatten, RIPPER's Wägebürette, OSTWALD's Kontroll-
üfung der Büretten bleiben unerwähnt, auch auf Urprüfung der Nor-
ch andere Stoffe als Natriumcarbonat, auf die Herstellung kohlensäure-
lkalilösungen aus den Metallen, auf die Reinigung der Meſsapparate
lsäure und Kaliumdichromat wird nicht eingegangen. Trotz dieser
Mängel in Einzelheiten bleibt das MOHR-CLASSEN'sche Lehrbuch die
nd der beste Wegweiser auf dem groſsen Gebiete der Maſsanalyse.
sstattung des Werkes gereicht dem rühmlichst bekannten VIEWEG'schen
hre. HEFELMANN.

Dr. **Alexander**, Geheimer Regierungsrat und Professor der Chemie
chnischen Hochschule zu Aachen. Handbuch der qualitativen
Analyse anorganischer und organischer Verbindungen.
Handbuches der analytischen Chemie. Mit einer Spektraltafel.
rte und verbesserte Auflage. Gr. 8°. 242 SS. Stuttgart 1896. FER-
.

r der 4. Auflage, welche 1889 erschienen ist, hat die vorliegende nur
Veränderung erfahren, als in den Vorübungen zur chemischen Analyse
ach Gruppen geordnet wurden. Das im Laboratoriumsunterricht seit
h bewährte Buch unterscheidet sich vorteilhaft von ähnlichen Leitfäden
gehende Berücksichtigung der Analyse der wichtigsten organischen Ver-

bindungen, welche bei dem bisherigen Bildungsgange de
ganz vernachlässigt wird. Während der Pharmazeut sc
studium und während desselben besonders im toxikologis
ist, sich mit den wichtigsten Rkk. und Ausmittelungsv
Körper vertraut zu machen, bietet sich dem Chemiker au
präparativen organischen Arbeiten und der Promotionsa
in die analytisch wichtigen Rkk. organischer Verbb. zu
Ausbildung darin zu erfahren. Möchte der CLASSEN'sch
empfindliche Lücke in der analytischen Ausbildung der
zufüllen!

Patente.

P. Fritzsche, Essen, *Gewinnung von alkoholfreiem*
Ätherdämpfe, welche beim Kochen von Äthylschwefels.
darst. aus A. und Schwefels. entstehen, werden je nach
durch ein oder mehrere Gefäſse hindurchgeleitet, in welch
Schwefels. oder ein Gemisch beider, entweder im konz. Zu
dem Wassergehalte befindet. Die Alkoholdämpfe wirken
ein und werden ebenfalls in Ä. verwandelt, so daſs die
Dämpfe nur Ä. u. Wasserdampf enthalten. (Patentbl. **17**.

A. Eichengrün, Bonn, und **L. C. Marquart**, Beuel-
formhexamethylenamin. Die Affinität des Jodoforms zu
so groſs, daſs es nicht nur mit der freien Base selbst
Lösungsmittel oder beim Vermischen der Lsgg. in Rk. tr
ist, aus den Verbb., welche Hexamethylenamin mit m
besondere mit Phenolen, Säurechloriden und Aldehyden e
verdrängen unter Bildung eines Additionsprod. der Form
Prod. bildet ein bei 178° unter explosionsartiger Zers. sc
den meisten Lösungsmitteln swl., leichter in Amylacet
Nädelchen krystallisiert erhalten werden kann, u. unters
von den von WOHL aus Hexamethylenamin und Jodalk
jodid) dargestellten Verbb. dadurch, daſs es im Gegensat
wasserstoffsaure Salze neuer Basen aufzufassen, also wah
bei der Einw. von Silbernitrat Jodsilber nicht fällt und
Alkalien, selbst schon beim längeren Schütteln mit W., a
in seine Komponenten zerlegt wird. (Patentbl. **17**. 562.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning,
einer Verbindung aus Chloral und Hexamethylentetramin
Hexamethylentetramin (z. B. in wss. Lsg.) zusammenbrin
beiden Körper, deren Eigenschaften sie zu einem wertv
Zwecke machen. Die neue Verb. bildet nadelförmige K
leicht, in Ä. swl. sind, durch Kochen mit verd. Minerals.
dehyd zers. werden und im geschlossenen Röhrchen erhit
(Patentbl. **17**. 563. DRP. 87933. 1/9. 95.)

A. Goldberg, Chemnitz, u. **W. Siepermann**, Elberfe
salzen. Das Verf. des Hauptpatentes wird in der Weis
Stelle der freien Base, deren Rhodanid hergestellt we
Hydrosulfid neben saurem schwefligsauren Ammoniak ve
DRP. 87813. 1/2. 96. — Zus.-Pat. zu 83454. 15/1. 95.;

Schluſs der Redaktion: den 15. Sept.

...hemisches Central-Blatt.

...d II. Nr. 15. 7. Oktober.

Anorganische Chemie.

...ski, *Untersuchungen über die Sublimationsspannungen des Jodes.* ...ode der Verdampfungsgeschwindigkeit fand Vf. folgende Tensionen ...° 3,7 mm; 41° 1,4 mm; 13° 0,10 mm. Die Sublimationsgeschwindig- ... abnehmen- ...tmosphäre; ... verdampfte ... als bei At- ... Zur Er- ... konstanten ...n 13° be- ...r Vf. des ... (Z. Anorg. ... 30. [18/6.] ...HMITZ-D.

..., *Über einige ...gen der Tri-* ... Salze dieser ... zuerst von ...II. 433) ge- ... Zusammen- ... Natrium- ...hosphat. Um ...$e^I_5P_5O_{20}$ mit ...hosphaten in ...s System zu ...er die Phos- ...lymeren Me- ...en durch ...H_2O ab, ge- ...zu den nur ... SS. Penta- ...hors. Dem- ... Vf. die Or- ...le und leitet ...tion von H_2O ...ltiplen ein System der Metaphosphorss. ab, während er die übrigen ...esonders zusammenfaſst. Als experimentelle Berechtigung dieser Ab- ... Vf. an die Darstellung von anderen Phosphorss. aus Orthophosphors. ...entziehung.

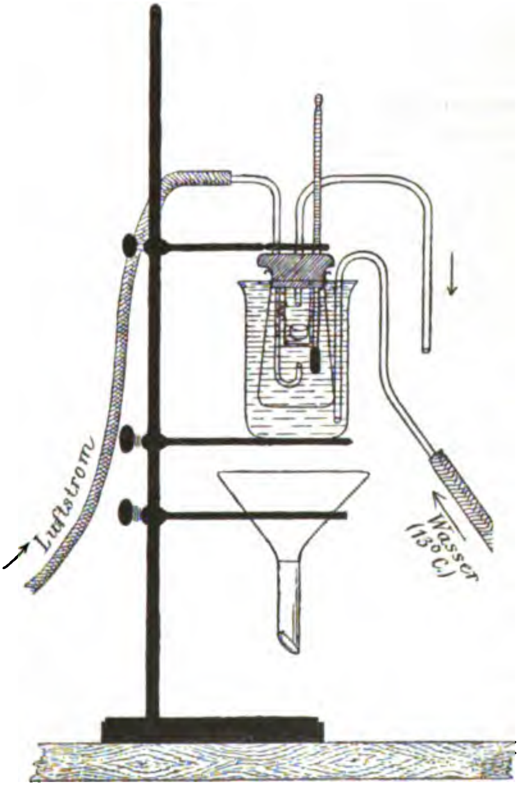


Fig. 67.

	Schwarz	Stange a. Metass.
Monometaphosphors.,	$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$	$H_3PO_4 - H_2O = HPO_3$
Dimetaphosphorsäure,	$H_2P_2O_6 + H_2O = H_4P_2O_7$	$2H_3PO_4 - 2H_2O = H_2P_2O_6$
Trimetaphosphorsäure,	$H_3P_3O_9 + H_2O = H_5P_3O_{10}$	$3H_3PO_4 - 3H_2O = H_3P_3O_9$
	etc.	etc.

b. Die übrigen SS.

H_3PO_4		Orthosäure
$2H_3PO_4 - 1H_2O$	$= H_4P_2O_7$	Pyrosäure
$3H_3PO_4 - 2H_2O$	$= H_5P_3O_{10}$	Trisäure
etc.		

Abweichend von den Angaben von Schwarz erhielt der Vf. bei Umsetzung von Na-Triphosphat mit Sulfaten von Ni, Co, Zn, Cu nicht nur in konz. Lsg. Ndd., sondern auch in verd., wenn eine gewisse Sättigungsphase zwischen Triphosphat und Metallsalz erreicht war. Das Nichtauftreten derselben bei den Verss. von Schwarz beruht darauf, dafs diese amorphen Ndd. sich in einigen Fällen (Ni, Co, Al) sowohl im überschüssigen Triphosphat, als in der Metallsalzlsg. auflösen. Bei Umsetzung mit Pb-Salzen soll nach Schwarz Na-Triphosphat unter Zers. Pb-Tetraphosphat liefern; die vom Vf. bei Analyse des Nd. erhaltenen Zahlen kennzeichnen denselben indessen als Pb-Pyrophosphat. Diese Zers., sowie die leichte Zersetzlichkeit des Na-Triphosphates, ferner die durch Vf. ausgeführte synthetische Darst. des Co-, Ni-, Mn-Salzes aus den Lsgg. des Pyro-, Metaphosphats und der Metallsalzlsg. deuten darauf, dafs die Triphosphate als Doppelsalze aufzufassen sind. Für die Existenz einer Triphosphors. spricht dagegen, dafs 1. $Na_5P_3O_{10} + 8H_2O$ nicht aus den Komponenten in wss. Lsg. entsteht, 2. Triarsenide und Triantimonide existieren.

Zur Darst. des Na-Salzes ist es einfacher, statt Metaphosphat das durch Umkrystallisieren von Staub und fast stets vorhandener überschüssiger Phosphors. gereinigte $NH_4HNaPO_4 + 4H_2O$ (73,1 g) mit krystallisiertem Pyrophosphat (111,8 g) 20—30 Min. auf Hellrotglut zu erhitzen. Beim Umkrystallisieren, wie durch SS. zerfällt es in Pyro- und Metaphosphat. Durch NH_3 soll es nach Schwarz unter Bildung von Orthophosphat zers. werden; Vf. beobachtete statt dessen Metaphosphat. Co-, Ni- und Zn-Salz erhielt Vf. von gleicher Zus. und Form wie Schwarz, das Ni-Salz überdies noch als flockige, aus feinen Prismen bestehende Abscheidung. — *Ferrotrinatriumtriphosphat*, $FeNa_3P_3O_{10} + 11^1/_2H_2O$, erhalten aus $FeSO_4$ und Na-Triphosphat, schneeweifse, seidenglänzende Masse aus mkr. feinen Nadeln bestehend, trocken ebenso luftbeständig, wie Mohr's Salz, feucht wird es sehr schnell oxydiert, wl. in W., ll. in HNO_3; diese konz. Lsg. erstarrt beim Anwärmen unter explosionsartiger Entw. von NO zu einer Gallerte von Ferripyrophosphat; verliert W. erst beim Schmelzen vollständig, wobei FeO sich abscheidet. Ein Fe_2O_3-Salz konnte nicht erhalten werden. *Magnesiumtrinatriumtriphosphat*, $MgNa_3P_3O_{10} + 13H_2O$, erhalten durch Zusatz von $MgCl_2$-Lsg. zu der des Na-Triphosphats bis zum Auftreten eines geringen Nd. und Lösen des Nd. durch etwas der Na-Lsg., mkr. Nadeln, verliert auch in verschlossenem Gefäfs W., bläht sich beim Erhitzen boraxartig auf, schmilzt bei Rotglut zu klarem Glase. — *Mangantrinatriumtriphosphat*, $MnNa_3P_3O_{10} + 12H_2O$, erhalten wie die Mg-Verb., mkr. feine Prismen, wl. in W., schmilzt bei Rotglut zu schwach violettem Glase. — *Trikupfernatriumpyrophosphat*, $Cu_3Na_2P_4O_{14} + 10H_2O$, hellgrünes Krystallpulver, unl. in W., schm. nicht in der Hitze; erhalten bei Umsetzung von $CuSO_4$ mit Na-Triphosphat. — *Cupritrinatriumtriphosphat*, $CuNa_3P_3O_{10} + 12H_2O$, bis 1 cm lange, dünne, blaugrüne Prismen, wl. in W., zerfliefst nach ein bis zwei Monaten zu teigartiger M., schm. im Krystallwasser, entwässert schm. es bei Rotglut zu einem blauen, in der Hitze gelben Glase; scheidet sich binnen einigen Tagen aus der wss. Lsg. der theoretisch berechneten Mengen $CuSO_4$ und Na-Tri-

phosphat aus. — *Bleitriphosphatnatriumpyrophosphat*, $Pb_6P_8O_{20}$,$Na_4P_2O_7$ + 10 H_2O (?), kleine, undeutlich krystallisierte Warzen, schwach gelblich, schm. zu durchsichtigem Glase, scheidet sich aus, wenn Na-Triphosphatlsg. mit PbN_2O_6 bis zu entstehendem Nd. versetzt und dieser durch etwas Triphosphat wieder gel. wird. Bei Anwendung eines Überschusses an Pb wurde ein amorpher, Na-haltiger Nd. von wechselnder Zus. erhalten, wenn die Lsgg. konzentriert, ein aus Pb-Pyrophosphat und etwas Metaphosphat bestehender, wenn die Lsgg. verdünnt waren. Durch Pb-Überschufs wird demnach das ganze Triphosphat zerstört. Na-Triphosphatlsg., mit $AgNO_3$-Lsg. versetzt, gab Ndd. aus Meta- u. Pyrophosphat; durch Versetzen von Na-Pyrophosphatlsg. mit 2%ig. $AgNO_3$-Lsg. wurde ein *Trisilbernatriumpyrophosphat*, $Ag_3NaP_2O_7$ + $^1/_2 H_2O$ (?), gewonnen, feines, weifses Krystallpulver, lichtempfindlich, schmilzt zu brauner Flüssigkeit, die citronengelb krystallin erstarrt unter Zerfall zu Ag_3PO_4 und $NaPO_3$.

Um den Unterschied von Triphosphaten gegenüber gleich zusammengesetzten Gemischen von Meta- und Pyrophosphat zu studieren, titrierte Vf. eine Na-Triphosphatlsg. mit Metallsalzlsg. bis zum Auftreten eines bleibenden Nd., die Titration wurde mit gleichen Mengen Na-Lsg. wiederholt, nachdem das Triphosphat durch Kochen in Meta- und Pyrophosphat gespalten war. Fe, Pb, Mn, Cr, Cd, Ba zeigten einen Mehrverbrauch an Metallsalz bei Titration des Triphosphats, was der Vf. als Beweis für Existenz der Triphosphors. auffafst. (Z. Anorg. Ch. **12**. 445—63. [27/6.].)

SCHMITZ-DUMONT.

R. Lorenz, *Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Metallhydroxyde auf elektrochemischem Wege.* Die bisher schwierige Reindarstellung von Metallhydroxyden wird glatt erreicht in folgender Weise: In eine wss. Lsg. von K- oder Na-Chlorid, -Sulfat oder -Nitrat wird eine Platinkathode eingeführt und eine Anode aus dem Metall, dessen Hydroxyd man gewinnen will. Das Anion wandert an die Anode u. l. das Metall; um die Kathode bilden sich durch Sekundärprozesse Hydroxylionen. Wird nun die Fl. umgerührt, so fällt infolge Vereinigung der von der Anode zur Kathode wandelnden Metallionen mit den von der Kathode kommenden Hydroxylionen das Metallhydroxyd aus. In dieser Weise können alle in W. unl. Hydroxyde gewonnen werden. Es tritt keine störende Krustenbildung von Hydroxyd an der Kathode auf, wie dies z. B. bei der früheren elektrolytischen Darst. von MgO der Fall war. Die Hydroxyde sind sehr rein, da ihnen nicht wie bei Fällung durch Alkali dieses fest anhaftet. Die Ausbeute ist eine vollkommene und gleichmäfsige. Vf. untersuchte bisher nachstehende Metalle auf elektrolytische Gewinnung ihrer Hydroxyde: Cu als Anode in KCl-Lsg. giebt beim Umrühren einen gelbroten Nd. von $Cu_2(OH)_2$, in KNO_3-Lsg. den blauen Nd. $Cu(OH)_2$. — Ag in KNO_3-Lsg. giebt schwarzes Ag_2O; KCl-Lsg. ist unbrauchbar. — Mg, Zn, Cd geben ohne Schwierigkeit die Hydroxyde. — Hg in KNO_3-Lsg. lieferte Hg_2O, in KCl-Lsg. wurde kein Nd. erhalten; HgO liefs sich noch nicht gewinnen. — Al in KCl-Lsg. giebt glatt $Al(OH)_3$. — Tl in KNO_3-Lsg. überzieht sich mit schwarzem Suboxyd; in der Fl. entsteht nach und nach ein brauner Nd., wahrscheinlich Hydroxyd. — Sn in Alkalichlorid, -Sulfat, -Nitratlsg. liefert stets SnO_2, und zwar die Orthos., welche bisher kaum rein erhältlich war. — Pb in KNO_3-Lsg. giebt glatt $Pb(OH)_2$. — Sb und Bi scheinen in KCl-Lsg. überhaupt nicht zu reagieren, in Nitratlsg. überziehen sie sich mit einer grauen Haut, ohne dafs Ndd. beim Umrühren gebildet werden. — Mn giebt in KCl-Lsg. $Mn(OH)_2$. — Fe in Alkalichlorid oder -sulfat bildet $Fe(OH)_2$, in Nitratlösung $Fe(OH)_3$. — Ni in KCl-Lsg. giebt $Ni(OH)_2$; in KNO_3-Lsg. überzieht es sich mit schwarzer Schicht, geht sehr schwierig in Lösung, demzufolge wird nur wenig Nd. (scheinbar Superoxyd) abgeschieden. (Z. Anorg. Ch. **12**. 436—41. [24/6.] Inst. für physikal. Ch. Göttingen.)

SCHMITZ-DUMONT.

R. Lorenz, *Eine allgemeine Methode zur Darstell* *elektrochemischem Wege.* Analog der Darst. von Hydro gewinnt Vf. die unl. Sulfide durch Einführen einer Kath (käuflich bei E. MERCK, Darmstadt) und einer Anode stellenden Sulfides in Lsg. von Alkalichlorid, -nitrat od Elektrolyten. Die Kathode wird mit einem Seidenlap Elektrolyse Zerstäubung der Kathode eintritt. Cu un Nitrat Sulfid; Ag in KNO_3-Lsg. Ag_2S; Sn liefert in K Pb giebt in Nitratlsg., Fe und Ni in Chloridlsg. Sulfid. aus, dafs die elektrolytische Fällung der Sulfide in der Fällung treten könne. (Z. Anorg. Ch. **12**. 442—43. [27/

Richard Lorenz, *Über die Darstellung von Kali* *chemischem Wege.* Einige Stangen KOH werden in W. Kupferoxyd als Kathode u. ein mit Platindraht umwicke in die Fl. getaucht. Bei 1,5 Volt beginnt die Einw., Rk. sehr kräftig. Das Kaliumpermanganat läuft in Sch färbt bald das ganze Bad. Die Rk. ist auch mit unre z. B., ausführbar. Das Eisen setzt sich hierbei als permanganat wird dadurch nicht verunreinigt. Im eise kleine, gelbe Kryställchen, vielleicht eine beständigere aufgefunden. (Z. Anorg. Ch. **12**. 393—95. 10/8. [17/6.] Chemie.)

Richard Lorenz, *Über die Darstellung von Kali* *chemischem Wege.* Diese Darst. wurde durch die guten der $KMnO_4$ (vgl. vorst. Ref.) veranlafst. In die Kalilsg. Kupferoxydplatte als Kathode, ein mit Platindraht um als Anode eingetaucht. Bei 2 Volt Klemmenspannung b die Fl. rot gefärbt. Das erhaltene Kaliumpyrochromat i Ch. **12**. 396—97. 10/8. [17/6.] Göttingen. Inst. f. physik.

P. C. Rây, *Über Merkuronitrit. I. Abhandlung.* schüssigem Hg in HNO_3, D. 1,410, welche mit 3 Tln. W die Bildung eines gelben, kryst. Nd., welcher sich bei d Reinigung, qualitative Rkk. u. analytische Resultate we — als ein Merkuronitrit erwies. In der Abhandlung $HgNO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ für die Verb. an, während in einer s der Verb. die Formel $Hg_2(NO_2)_2$ zugeschrieben wird. eingehend erörtert. (Z. Anorg. Ch. **12**. 365—74. 10/8. [boratory Presidency College.)

H. Arctowski, *Untersuchungen über die Verdampfu* *silberhaloidsalze, ein Beitrag zur Kenntnis der Löslich* Zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von mittelte Vf. den Gewichtsverlust, welchen diese Substa 56—175° in einem Luftstrom von konstanter Geschwind zierte hierzu dienende App. ist durch Zeichnung erläuter HgJ_2, $HgCl_2$ eine Abnahme der Dampftension mit s Hg_2Cl_2 zeigte noch niedere Tension als HgJ_2, in erster die Dampfmoleküle der Formel Hg_2Cl_2 und nicht HgCl welche die Dampftensionen in ein Diagramm eingetragen $HgBr_2$, HgJ_2 parallel, sind also bis auf eine Konstante i

mit steigender Temperatur stärker abweichende Kurve. Eine Proportionalität der Kurven entsprechend den Molekulargewichten war für $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 nicht vorhanden. Demnach sind die Dampfspannungen fester Körper auch bei chemisch analogen Substanzen nicht ausschliefslich eine Funktion des Molekulargewichtes. Vf. vermutet, dafs die Flüchtigkeit auch bei ein und demselben Körper um so schwächer wird, in je dichterem Zustand er auftritt. Es zeigte sich nämlich, dafs unter dem Einflufs der Wärme (150°) sich auf der verdampfenden Substanz allmählich eine feste Kruste von verändertem, weniger flüchtigem Salz bildete. Am stärksten trat die Erscheinung bei Sublimat, am schwächsten bei Kalomel auf. In einer Anmerkung weist Vf. auf die interessanten Siedeerscheinungen obiger Substanzen hin, welche eintreten, wenn der Luftdruck so weit vermindert wird, dafs K. unter F. sinkt. Es bilden sich über den Rändern der Masse des Pulvers kleine, tanzende Kugeln von Pulver, analog dem sphäroidalen Zustand von Fll. (Z. Anorg. Ch. **12**. 416—26. [23/5.] Lüttich. Inst. f. allgem. Chemie.) SCHMITZ-DUMONT.

Bohuslav Brauner, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Cuprisalzen.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lsgg. von Cuprisalzen fällt, wie THOMSEN erkannt hat, nicht das Sulfid CuS aus, sondern ein an Schwefel ärmerer Nd. Die Annahme, dafs dieser Nd. die konstante Zus. Cu_4S_3 besitzt, ist indessen irrig. Es fällt immer ein Nd. aus, der auf ein Atom Kupfer ein Atom Schwefel enthält; ein Teil des Schwefels ist aber im freien Zustande vorhanden und läfst sich durch Schwefelkohlenstoff auswaschen. Die Zus. der vom freien Schwefel getrennten Ndd. variiert zwischen den Formeln Cu_2S und CuS und ist nicht konstant. Der Vf. glaubt, dafs primär Ndd. der Formel $mCuS.nCuCl_2$ ausfallen, die dann in Cu_2S, CuS, $CuCl_2$ und freien Schwefel übergehen. (Chem. News **74**. 99. 28/8.) BODL.

Fr. Faktor, *Das neue Wismutblau.* Durch Versetzen einer Wismutchloridlsg. mit Ferrocyankalium erhält man einen gelben, bald grün werdenden Nd., welcher durch den O der Luft, bezw. durch chlorsaures K oder HNO_3 unter HCy-Entw. eine blaue Farbe annimmt. Dieses blaue Oxydationsprod. ist in W. u. verd. k. SS. unl., entwickelt mit konz. HCl oder H_2SO_4 unter Lsg. HCy, wird durch verd. Kali- und Natronlauge grün und scheidet beim Kochen mit Alkalien $Fe(OH)_3$ ab. Zus. des Wismutblaues: Fe 27,52, Bi 14,33, Cl 2,42, O 1,1, H_2O 6,7, CN 47,93 (aus der Differenz bestimmt). (Pharm. Post **29**. 365. 23/8.) v. SODEN.

Organische Chemie.

R. Zaloziecki, *Über die Veränderlichkeit der gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe.* Bei Unters. von Grubengasen beobachtete Vf., dafs der Gehalt der Proben an ungesättigten KW-stoffen beim Aufbewahren über W. abnahm. Binnen 24 Stdn. sank so ihr Gehalt in einer Probe von 3,0% auf 1,2%, in einer anderen binnen 7 Tagen von 6,0% auf 1,8%, in einer dritten binnen 5 Tagen von 2,2% auf 1,8%. Als Ursache für diese Erscheinung konnte in Betracht kommen Anlagerung von H_2O und Oxydation der ungesättigten KW-stoffe bei Ggw. von W. Zur Prüfung auf diese Vorgänge führt Vf. eine grofse Reihe Unterss. von Rohäthylen aus, welches lange Zeit über W. aufbewahrt, mit W. geschüttelt oder durch W. durchgeleitet wurde. Das aus A. und konz. H_2SO_4 bereitete Rohäthylen enthielt CO_2, CO; O u. N als Luft. Wasseranlagerung fand nicht statt, da die möglichen Prodd. Alkohol und Glykol (unter Mitwirkung von O entstanden) nie nachweisbar waren. Die Veränderung des Äthylens bestand nur in einer bei Ggw. von W. erfolgenden Oxydation zu CO_2. In vielen Verss. war die Abnahme des Äthylens weit bedeutender, als aus

einer Oxydation entsprechend der O-Abnahme des Gases folgen konnte. Trotzdem war hier keine zweite Veränderung des Äthylens eingetreten, sondern es beruhte dieser scheinbare Widerspruch auf Diffusion der Aufsenluft durch die Hähne und Wasserabsperrung in die gläsernen Gasometer, worin das Versuchsgas aufbewahrt wurde. Der so hinein gelangende O machte eine Übereinstimmung der O-Abnahme im Gas mit der Oxydation des Äthylens unmöglich. Als richtiger Mafsstab für diese Änderung des Äthylens ergab sich die Differenz zwischen dem aus dem N-Gehalte des Gases der Zus. der Luft entsprechend berechneten und dem gefundenen O-Gehalt. Dafs die Aufsenluft in die Gasometer hinein diffundierte, erwies sich an einem mit reinem Äthylen (aus $C_2H_4Br_2$ u. Zn) gefüllten Gasometer. Frisch dargestellt, zeigte dieses in einem gläsernen Gasometer 98,6% Äthylen, nach 6 Tagen 3,2% CO_2, 88,2% C_2H_4; 0,6% O; 8,0% N; nach 12 Tagen 7,2% CO_2; 73,4% C_2H_4; 2,0% O; 17,4% N; nach 48 Tagen 5,7% CO_2; 68,0% C_2H_4; 0,6% O; 25,7% N. Diese für Äthylen gefundenen Resultate sind als allgemein giltig für ungesättigte KW-stoffe bei Unters. von Gasen in Betracht zu ziehen. Der Vf. giebt noch der Vermutung Raum, dafs die durch Oxydation der ungesättigten KW-stoffe erzeugte Wärme zu Entzündung schlagender Wetter führen, bezw. dieselbe erleichtern könne. (Z. Anorg. Ch. **1896**. 524—29. 1/9.) Schmitz-Dumont.

J. Z. Heinke u. **W. H. Perkin jun.**, *Die Einwirkung von β-Jodpropionsäureäthyläther auf das Natriumderivat von Isopropylmalonsäureäthyläther.* Bei der Digestion der beiden Stoffe in alkoh. Lsg. erfolgt die Rk.:

$$\begin{array}{c} C_3H_7CNa \\ \| \\ (CO_2[C_2H_5])_2 \end{array} + J.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5 = \begin{array}{c} C_3H_7.C.CH_2.CH_2CO_2C_2H_5 \\ \| \\ (CO_2C_2H_5)_2 \end{array} + NaJ.$$

Das erhaltene Produkt ist identisch mit dem früher (S. 1159) beschriebenen Isopropylpropantricarbonsäureäthyläther. Die durch Verseifung des Ä. dargestellte *Isopropylpropantricarbonsäure* schm. bei 165° und geht bei 180° in die *Isopropylglutarsäure*, F. 94—95°, über. Derivate der letzteren S. wurden dargestellt, und es ergab sich hierbei die Identität der Säure mit der früher auf anderem Wege dargestellten. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74**. 119. 4/9.) Bodländer.

Eduard Späth, *Beiträge zur Kenntnis des Ranzigwerdens der Fette.* Nach einer kritischen Litteraturübersicht, in der besonders die Arbeiten von Duclaux, E. Ritsert (**90**. II. 507), Bondzynski und Rufi (**90**. I. 358) und Fahrion (**93**. II. 813) besprochen werden, teilt Vf. im Anschlufs an seine früheren Unterss. über das Verhalten älterer Schweinefettproben (**94**. II. 497) weitere Vers. über die Veränderungen genannter Proben während dreier Jahre mit. Konnten auch die einzelnen entstandenen Zersetzungsprodukte aus Mangel an Material nicht eingehend studiert werden, so ergaben sich doch folgende Resultate von allgemeinerem Werte: 1. Beim Ranzigwerden der Schweinefette, das als ein Oxydationsvorgang infolge der Einw. von Licht und O aufzufassen ist, werden vor allem die ungesättigten Säuren (Olsäure) unter vorwiegender Bildung von Säuren mit niederem C-Gehalt angegriffen; ferner entstehen auch aldehydartige Körper und Oxyfettsäuren. — Mit dem Fortschreiten der Oxydation, der Bildung von freien Säuren, erfahren die flüchtigen SS. eine sehr starke Vermehrung. — 3. An den entstehenden freien Fettsäuren nehmen sämtliche Säuren Anteil. — 4. Mit der Zunahme der Oxydation der Fette nimmt das Absorptionsvermögen der Fette sowohl wie der daraus hergestellten flüssigen Anteile der Fettsäuren für Jod (die Jodzahl) in entsprechendem Mafse ab, welche Abnahme durch eine Oxydation und Zers. der ungesättigten Fettsäuren und durch eine Polymerisation derselben bewirkt wird. Derartige oxydierte Fette zeigen im

Refraktometer eine wesentlich höhere Ablenkung als normale Fette; die Erhöhung der Ablenkung ist jedenfalls auf die Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren zurückzuführen. — 5. Ranzig gewordene Fette zeigen im Allgemeinen einen höheren Schmelzpunkt als die frischen Fette. (Wie ersichtlich stehen die Resultate Vfs. im besten Einklange mit den Resultaten FAHRION's bei Untersuchung der Thrane, Dégras etc. Eine Übertragung der bei Schweinefetten erlangten Ergebnisse Vfs. auf das Verhalten anderer Fette erscheint nicht angängig, wird wohl auch vom Vf. nicht beabsichtigt. Was die Zunahme oder Abnahme der flüchtigen Fettsäuren beim Ranzigwerden der Butter betrifft, so sei darauf hingewiesen, dafs VIRCHOW und SCHWEISSINGER eine Abnahme der flüchtigen Fettsäuren beim Ranzigwerden von Streichbutter, d. h. einem Gemenge von Butterfett, Wasser, Caseïn, Milchzucker und Salz, beobachteten, während v. RAUMER eine Zunahme der flüchtigen Fettsäuren beim Ranzigwerden von Butterschmalz, reinem Butterfett konstatierte. Die Annahme Vfs., dafs sich VIRCHOW's und SCHWEISSINGER's Angaben auf Butterschmalz beziehen, ist irrtümlich. D. Ref.) (Z. Anal. Chem. **35**. 472—93. Erlangen. Lab. d. kgl. Untersuchungsanstalt.) HEFELMANN.

Max Baczewski, *Zur Kenntnis der Arachinsäure.* Arachins. aus den Samen von Nephelium lappaceum schm. beim Umkrystallisieren aus A. bei 68°, durch wiederholte Krystallisationen aus PAe. steigt der F. auf 77°. Mit Brom und Phosphor liefert die Arachins. *α-Bromarachinsäure,* F. 62—64° (die letzten Reste von freiem Br werden durch SO_2 entfernt), deren Äthylester bei 37—39°, deren Methylester bei 33—35° schm., deren Na-, Ca-, Cu- und Ag-Salze analysiert werden. Mittels KJ erhält man aus der Bromverb. *α-Jodarachinsäure,* F. 70°. Bei 10-stündigem Erhitzen von Arachins. mit Brom auf 170° ist das Brom verschwunden, u. neben unveränderter Arachins. finden sich braune Schmieren, welche Br u. eine ungesättigte S. enthalten. Wird die Bromarachins. 20 Stunden mit konz. alkoh. NaOH am Rückflufskühler erhitzt, so entsteht *α-Oxyarachinsäure,* F. 91—92°, Krystallblättchen aus Bzl.-PAe., deren Äthylester bei 62—66°, deren Methylester bei 62—64° schm., deren Na- und Ba-Salze analysiert werden. Aus Bromarachins. u. Natriumalkoholat wird *α-Äthoxyarachinsäure,* F. 53—56°, Nädelchen aus Eg. gewonnen, deren Äthylester bei 35 bis 37° schm., und deren Na-, Ba- und Pb-Salze analysiert werden. Aus Bromarachins. und NH_3 entsteht bei 140° *α-Amidoarachinsäure,* Blättchen aus Eg., F. 212—214°, deren Na- u. Ca-Salze analysiert werden. Diese S. ist nicht identisch mit der von TASSINARI dargestellten. Aus Bromarachins. und Anilin entstehen bei kurzem Erhitzen auf 140° *α-Anilidoarachinsäure,* F. 138—139°, bei stundenlangem Erhitzen auf 180°, das Anilid der letzeren S. F. 82°. Aus Bromarachinsäureäthylester entseht beim Kochen mit Cyankaliumlsg. *α-Cyanarachinsäure,* F. 88°, weifses Pulver aus A. Die Cyanarachins. liefert beim Kochen mit KOH NH_3 und zwei organische Verbb. Unl. in Ä. ist *Oktodecylmalonaminsäure,* $C_{18}H_{37}CH{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CONH_2}{COOH}}$, Krystalle, F. 126°, aus Eg., welches beim Schm. Arachinamid liefert; l. in Ä. ist *Oktodecylmalonsäure,* F. 109—110°, welche bei 124—170° CO_2 entw. unter Bildung von Arachins. Aus Arachins. gewinnt Vf. durch aufeinander folgende Behandlung mit PCl_5 und NH_3 *Arachinamid,* F. 108°, und bestätigt so die Beobachtung von FILETI und PONZIO über den F. dieser Verb. Aus Arachins. und Anilin entsteht bei 200° *Arachinsäureanilid,* F. 96°. (Monatshefte für Chemie **17**. 528—46. 25/8. [9/7.] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) FROMM.

Guido Goldschmiedt u. **Gustav Knöpfer,** *Über Allentricarbonsäureäthylester.* Aus *β-β*-Dibromakrylsäureester und Dinatriummalonsäureester entsteht in sehr geringer Ausbeute nach der Gleichung:

$C_2H_5CO_2\cdot CH:CBr_2 + Na_2C(CO_2C_2H_5)_2 =$
$C_2H_5CO_2\cdot CH:C:C(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaBr.$

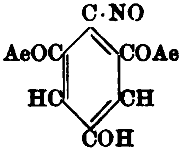
Allentricarbonsäureester (Pentadiendisäuremethylsäuretriäthylester), monokline Prismen aus sd. Ä., unl. in W., wss. Alkalien und Carbonaten, wl. in Ä., Lg. und Bzl., ll. in Eg., F. 107°. Die Formel des Esters ergiebt sich aus seiner Synthese, aus der Analyse, Äthoxylbestimmung und Molekulargewichtsbestimmung und aus seiner Unfähigkeit, mit Metallsalzen unl. Nd. zu bilden. Brom addiert die Verb. nicht. Das Hauptprod. der Rk., welche den Ester liefert, ist sirupös und dunkel gefärbt und liefert keine charakterisierbaren Prodd. (Monatshefte f. Chemie **17**. 506 bis 514. 27/8. [9/7.] Prag. Chem. Lab. der deutschen Univ.) FROMM.

W. H. Perkin jun. und **J. F. Thorpe**, *Die Kondensation von Äthern der Fettsäuren mit Ketonen und Ketonsäuren.* Die Kondensation von Stoffen, welche die CO-Gruppe enthalten, mit Halogenderivaten in Gegenwart von Zink ist zuerst von FRANKLAND und DUPPA zur Darst. des Hydroxyisobuttersäureäthers, $(CH_3)_2.C(OH).CO_2C_2H_5$, aus Jodmethyl und Oxalsäureäther benutzt worden. Auch REFORMATSKY (**96**. I. 25) hat neuerdings diese Rk. benutzt. Die Vff. berichten vorläufig über die Darst. der folgenden Substanzen auf diesem Wege. *β-Hydroxy-α-α-β-trimethylglutarsäureäther*, $CO_2C_2H_5.CH_2.C(OH)(CH_3).C(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$, wurde durch die Einw. von Zink auf ein Gemisch von Acetessigäther auf Bromisobuttersäureäther oder von Bromessigsäureäther auf Dimethylacetessigester dargestellt. Dickes, farbloses Öl, K_{85}. 165°; wird durch Verseifung in ein Gemisch von Essigs. und Isobutters. übergeführt. Bei Behandlung mit einem Gemisch von Phosphortri- und -pentabromid entsteht der *β-Brom-α-α-β-trimethylglutarsäureester*, $CO_2C_2H_5.CH_2.CBr(CH_3).C(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$, welcher unter schwacher Zers. unter 30 mm Druck bei 170—175° sd. und bei Digestion mit Cyankalium in alkoh. Lösung zu *α-α-β-Trimethylglutarsäureester* reduziert wird. Dieser Ester $CO_2C_2H_5.CH_2.CH(CH_3).4(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$ hat K_{40}. 162° und giebt bei der Verseifung *α-α-β-Trimethylglutarsäure*, eine farblose, bei 147° schmelzende Substanz.

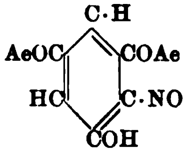
Durch Dest. des Kondensationsprod. von Lävulinsäureester mit Bromisobuttersäureester erhält man den *Äther des Laktons der α-α-β-Trimethyl-β-hydroxyadipinsäure*, $CO_2C_2H_5.C(CH_3)_2.C(CH_3).CH_2.CH_2$ (O———CO). Der Ä. hat K_{80}. 187—188°, l. sich in Ammoniak und in Ätzkali und wird auf Zusatz von SS. unverändert wieder ausgeschieden. Bei der Verseifung durch Ätzkali bei 0° entsteht die freie S., eine farblose, krystallinische, bei 105—106° schm. Substanz. — Brenztraubensäureester kondensiert sich leicht mit β-Bromisovaleriansäureester in Ggw. von Zink unter Bildung von *α-Hydroxy-α-β-β-trimethylglutarsäureester*, $CO_2C_2H_5.C(OH)(CH_3).C(CH_3)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, ein farbloses Öl, K_{60}. 160—170°. *α-Methyl-β-hydroxyvaleriansäureester*, $(CH_3)_2.C(OH).CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, entsteht durch Kondensation von Brompropionsäureester mit Aceton; ein farbl. Öl, K_{80}. 105°, welches bei der Verseifung die freie *α-Methyl-β-hydroxyvaleriansäure* giebt, einen dicken, farblosen Sirup, K_{85}. 160°. Aus dieser Säure wurden mehrere Derivate dargestellt. *α-Methyl-β-bromisovaleriansäure*, $(CH_3)_2.CBr.CH(CH_3).COOH$, ein weißer, krystallinischer Körper, F. 79°, der einen öligen Äther bildet, welcher im Vakuum fast ohne Zers. destilliert. Die *α-Methyl-β-jodisovaleriansäure*, $(CH_3)_2.CJ.CH(CH_3).CO_2H$, hat F. 81°. Durch Verseifung des α-Methyl-β-bromisovaleriansäureäthers mit alkoh. Kali entsteht *Trimethylakrylsäure*, $(CH_3)_2.C:C(CH_3).COOH$. Die S. krystallisiert aus W. in farblosen Prismen, F. 70 bis 71°, und hat K_{50}. 145—150°, ohne Zers. Brom wird leicht addiert unter Bildung von *Dibromtrimethylpropionsäure*, $(CH_3)_2.CBr.CBr(CH_3).COOH$, F. 190°. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74**. 119—120. 4/9.) BODLÄNDER.

D. Moldauer, *Über zwei isomere Nitrosophloroglucindiäthyläther.* (Vgl. KEHRMANN und HERZ S. 94.) Wird der Diäthyläther des Phloroglucins, F. 75°, in KOH gelöst mit Kaliumnitrit u. bei 0° allmählich mit Eg. versetzt, so entsteht ein ziegelroter Nd., welcher zwei isomere Nitrosoverbb. enthält. Diese beiden Verbb. sind strukturisomer, da sie sich nicht in einander überführen lassen, u. entsprechen entweder den Nitrosoformeln I. u. II. oder den Oximformeln III. u. IV.

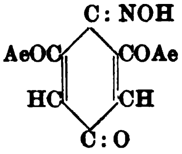
I.



II.

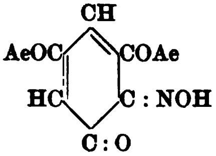


III.

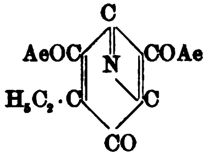


In Ä. löst sich *α-Diäthoxychinonoxim*, F. 117°, rote Krystallblättchen, die die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion geben, stabil gegen SS. und Alkalien sind, deren Kalium- u. Silbersalz analysiert werden. In Ä. unlöslich ist *β-Diäthoxychinonoxim*, F. 192—195°, gelbe, wollige Nadeln aus sd. W. oder A., welches gleichfalls die Nitrosoreaktion giebt, und dessen Kalium und Silbersalz analysiert werden. Die Kaliumverb. des α-Diäthoxychinonoxims reagiert mit Jodäthyl unter Bildung zweier Verbb., welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in A. und W. nicht ohne Mühe getrennt werden können. Leichter l. in A. und W. ist der *α-Diäthoxychinonoximäther*, F. 106°, $C_6H_2NO(OC_2H_5)_3$, rote, prismatische Krystalle aus A. Schwerer l. in A. und W. ist der farblose, mit Dampf destillierbare *Äthylpyriphlorondiäthyläther*,

IV.



V.



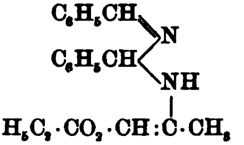
F. 60°, welcher die LIEBERMANN'sche Rk. nicht zeigt u. durch Eintritt von Äthyl bei gleichzeitigem Austritt von W. entstanden ist. In dieser Verb. sind zwei Äthoxygruppen enthalten und keine mit Stickstoff verbundene Äthylgruppe. Unter Zugrundelegung der Formel III. für das α-Oxim würde sich für die neue Verb. die Formel V. aufstellen lassen. Das Chlorhydrat, F. 72—78°, und das Chloroplatinat der neuen Verb. werden analysiert. Bei der Einw. von Jodäthyl auf die Natriumverb. des β-Diäthoxychinonoxims entsteht nur der entsprechende Triäthyläther, F. 117—118°, gelbliche Nadeln aus A. Bei der Einw. von Zinnchlorür auf α-Diäthoxychinonoxim wird nicht nur eine NOH-Gruppe zur NH_2-Gruppe reduziert, sondern auch ein Äthyl abgespalten. (Monatshefte **17**. 462—78. 25/8. [9/7.] Wien. I. Chem. Univ.-Laboratorium.) FROMM.

J. Herzig und **H. Meyer**, *Studien über die Phtaleïne.* (Erste Abhandlung.) (Vergl. **96**. I. 367 und 485.] Durch Einw. von alkoh. KOH u. Jodmethyl auf Phenolphtaleïn entsteht *Dimethylphenolphtaleïn*, weiſse Blättchen, F. 97—99°, aus A., unl. in verd. Alkalien, l. in alkoh. konz. KOH, bleibt in letzterem Mittel löst auch nach dem Verjagen des A. Der Dimethyllaktonäther kann nicht weiter methyliert oder benzoyliert werden. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in äther. Lsg. entsteht Dimethoxytriphenylcarbonsäure, F. 144—146°. — Bei der Acetylierung des chinoïden Carboxylmonoäthers des Fluoresceïns entsteht eine Verb., F. 189—190°, in gelben

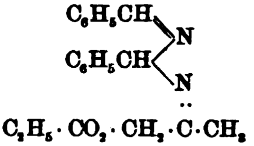
Nadeln, welche der Formel $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_5)(C_2H_3O)$ entspricht. Es hat also keine Umwandlung in einen Laktonäther stattgefunden. Vff. wiederholen die Reduktion des Oxims von FRIEDLÄNDER und bestätigen die Angaben jenes Autors. Das Reduktionsprod. krystallisiert mit Krystallalkohol schm. bei 253—257° und liefert ein Acetylprodukt, F. 205—208°. — Dieses Oxim ist nicht identisch mit dem Phenolphtaleïnimid von ERRERA und GASPARINI, demselben aber vielleicht isomer. — Die Acetylierung des Oxims liefert nicht ein, sondern drei Prodd., welche Vff. weiter studieren. — Vff. kommen zu den Schlusse, daſs von allen möglichen Formeln des Oxims die von FRIEDLÄNDER die unwahrscheinlichste ist. (Monatshefte f. Chemie **17**. 429—41. 25/8. [2/7.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Br. Lachowicz, *Über die Kondensation des Benzaldehyds mit Acetessigester mittels aromatischer Amine.* Fette Amine wirken auf Benzaldehyd und Acetessigester nur kondensierend, ohne sich selbst an der Rk. zu beteiligen. NH_3 wirkt kondensierend, beteiligt sich aber selbst an der Rk. Vf. sucht die Zwischenprodd. dieser Rkk. auf und studiert die Einw. aromatischer Amine. — Läſst man Acetessigester (2 Mol.) und Benzaldehyd (1 Mol.) in überschüssigem konz. NH_3 einige Tage bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich zunächst *Hydrobenzacetessigesterimid*, I. oder II., F. 129°, Prismen aus Ä., l. in wss. k. SS., zers. durch sd. HCl, indifferent gegen KOH, welches, mit Aminen erwärmt, NH_3 entw., und welches eine sehr zer-

I.



II.

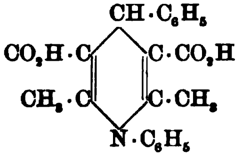


setzliche Nitrosoverb. liefert. Dieselbe Verb. entsteht auch aus Hydrobenzamid und Acetessigester. Mit Acetessigester erwärmt reagiert die neue Verb. unter Ausscheidung von Benzaldehyd und NH_3 und Bildung des bereits bekannten Hydrophenyllutidindicarbonsäureesters, F. 157°, analog lieferte Hydrobenzamid und Acetessigester beim Erwärmen nach der Gleichung:

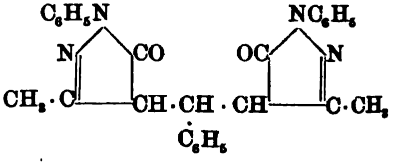
$$(C_6H_5\cdot CH)_3N_2 + 2C_6H_{10}O_3 = 2C_6H_5COH + C_{19}H_{23}O_4N + NH_3$$

Benzaldehyd, NH_3 und den Hydrophenyllutidindicarbonsäureester. — Aromatische Amine wirken auf Benzaldehyd und Acetessigester kondensierend (obwohl träge), beteiligen sich aber wie NH_3 an der Rk. So entsteht mit Anilin sowohl in der Kälte wie in der Wärme *Diphenylhydrolutidindicarbonsäureester*, F. 159°, welcher durch alkoh. KOH zu *Diphenylhydrolutidindicarbonsäure*, III., F. 165°, verseift wird. Analog entsteht bei Verwendung von p-Toluidin *p-Tolylphenylhydrolutidindicarbonsäureester*, F. 133°, welcher durch alkoh. KOH nur bis zur Esters., F. 160°, verseift wird. —

III.



IV.

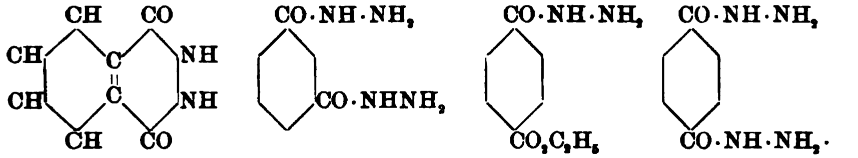


Werden Phenylhydrazin, Benzaldehyd u. Acetessigester vermischt so entsteht immer nur Benzylidenhydrazon. Wird aber das Acetessigesterhydrazon mit Benzaldehyd in

der Kälte behandelt, so erhält man *4-Benzyliden-di-1,3,5-phenylmethylpyrazolon*, IV. Dieselbe Verb. entsteht aus 1,3,5-Phenylmethylpyrazolon und Benzaldehyd in der Kälte, während sich in der Wärme das von KNORR beschriebene 1,3,4,5-Phenylmethylbenzylidenpyrazolon bildet. Das neue Benzylidenpyrazolon aus Chlf.-Lsg. durch Bzl. gefällt schm. bei 154°, krystallisiert mit Krystallalkohol und zeigt verschiedene FF. je nach der Art des A.; bei Verwendung von Äthylalkohol schm. das Prod. bei 165°, bei Verwendung von Methylalkohol bei 148°. Das Dipyrazolon liefert ein Krystallalkohol haltiges Chlorhydrat, F. 232°, eine Verb. mit NH_3, F. 166°, und eine Verb. mit Piperidin, F. 196°, welche gleichfalls mit A. krystallisiert. (Monatshefte f. Chemie **17**. 343—60. 25/8. [11/6.] Lemberg. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren*. III. Abhandlung. — **E. Davidis**, *Die Hydrazide und Azide der Phtalsäuren*. Das o-Phtaldihydrazid liefs sich nicht darstellen, an dessen Stelle bildet sich Phtalhydrazid (I.). Isophtals. bildet normaler Weise das *Isophtaldihydrazid* (II.), Terephtalsäureester aber zwei Säurehydrazide: das *Terephtalmonohydrazid* (III.) u. das *Terephtaldihydrazid* (IV.)

I. II. III. IV.



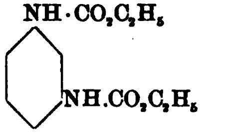
Zur Gewinnung des o-Derivats wurde u. a. auch die Einw. des Hydrazinhydrats auf o-Phtalylchlorid studiert, es wurden beide Cl-Atome unter Bildung von Phtalhydrazid ausgetauscht. Es entspricht diese Nichtexistenz des o-Dihydrazids der Unbeständigkeit des o-Phtalamids. — Bezüglich der physikalischen Eigenschaften steht Isophtalhydrazid in der Mitte zwischen den beiden Terephtalhydraziden. Was F. u. Löslichkeit anbetrifft, so verhalten sich die Dihydrazide der Phtalsäure analog den Phtalamiden. In den chemischen Rkk. zeigen alle drei Phtalhydrazide die Eigenschaften der Säurehydrazide (vgl. **94**. II. 843).

Die Säureazide der Isophtals. u. Terephtals. entstehen bei Zusatz der berechneten Menge Nitrit zur wss. Lsg. der Chlorhydrate unter Zufügen von Na-Acetat. — Bei der Einw. von W. (vgl. **94**. II. 843) auf Isophtalazid entsteht *m-Phenylenharnstoff*, ein unl. Pulver, welches, mit konz. HCl erhitzt (Rohr) CO_2 und m-Phenylendiamin liefert. Analog bildet sich aus Terephtalazid und A. das *p-Phenylenurethan*, mit W. der entsprechende *p-Phenylenharnstoff*.

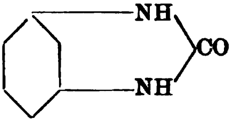
o-Phtalhydrazid. Vf. beschreibt die verschiedenen, oben erwähnten Versuche, welche zur Gewinnung des Phtaldihydrazids angestellt waren, aber nur zum o-Phtalhydrazid geführt hatten. — *Isophtalhydrazid* (II.), durch Erhitzen der Komponenten auf dem Wasserbade und im Rohr (100°) erhalten, weifse Nadeln (80%igen A.), F. 220°, ll. in w. W., verd. A., Eg., verd. Mineralss. und Alkalien, wl. in absol. A., unl. in Ä. und Bzl., reduziert FEHLING'sche Lsg., Silberlsg. und Platinchlorid, wird beim Erhitzen mit SS. u. Alkalien in die Komponenten gespalten. — Chlorhydrat, weifse Blättchen, ll. in W. und verd. A., wl. in absol. A., unl. in Ä. — *Acetonylisophtalhydrazin*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CONH\cdot N:C(CH_3)_2}{CONH\cdot N:C(CH_3)_2}$, Nadeln, F. 243—244°, ll. in A. und Ä. — *Benzalisophtalhydrazin*, farblose Nadeln (aus 50%igem A.), F. 241°, wl. in W. und A., unl. in Ä. — *Isophtalhydrazinacetessigäthylester*, gelbliche Körner, F. 145°, sll. in A. — *Isophtalazid* entsteht beim Eintragen von 2 Mol. Natriumnitrit in die wss. Lsg. des Isophtalhydrazinchlorhydrats unter Kühlung, gelbe, explosive Prismen, F. 56°, ll. in Ä und Aceton.

Terephtalhydrazinäthylester (III.), feine, weiſse Nadeln, F. 164—165°, ll. in h. W., A., Eg., unl. in Ä., wird leichter durch Alkalien und SS. gespalten, als das Isodihydrazid. — Chlorhydrat, seideglänzende Blättchen, F. >270°, ll. in W. und verd. A. — *Benzalterephtalhydrazinäthylester*, weiſse Nadeln, F. 195°. — *Acetonylterephtalhydrazinäthylester*, farblose Krystalle, F. 259°, sehr leicht spaltbar. — *Terephtaläthylesterazid*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CON_3}{CO_2C_2H_5}$, farblose Tafeln von aromatischem Geruch, bei Handwärme schmelzend, ll. in Ä. und Aceton, verpufft lebhaft über der Flamme. — *Terephtaldihydrazid* (IV.), filzige Nadeln, F. >300°, swl. in W., verd. A., Eg., unl. in abs. A. und Ä., beständig gegen sd. Alkalien u. SS. — Chlorhydrat, glänzende Blättchen, F. >270°, zwl. in Lösungsmitteln. — *Benzalterephtaldihydrazid*, weiſse Flocken, swl. in A. — *Acetonylterephtaldihydrazid*, kleine Krystalle, F. 261—262°. — *Terephtaldihydrazinacetessigäthylester*, körnige, gelbe Krystalle, F. 240°. — *Formalterephtaldihydrazin*, graues, unlösl. Pulver, F. >300°. — *Terephtaldiazid*, farblose, trikline Tafeln, F. 110°, ll. in Ä. u. Aceton, zerfällt beim Kochen mit Alkalien unter Bildung von stickstoffwasserstoffsaurem Alkali.

V.



VI.

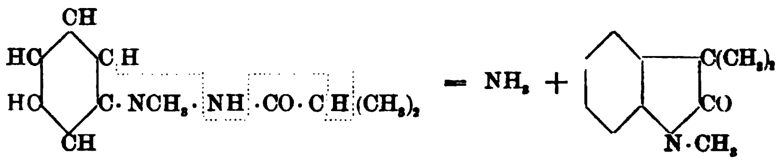


m-Phenylenäthylurethan (V.), entsteht bei gelindem Erwärmen von Isophtalazid mit getrocknetem A., Tafeln, F. 143—145°, sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg., zerfällt mit sd. Mineralss. in CO_2, A. u. m-Phenylendiaminchlorhydrat. — *m-Phenylenharnstoff* (VI.), beim Kochen von Isophtalazid mit W. entstehend, violett gefärbtes, körniges Pulver. — *p-Phenylenäthylurethan*, farblose Tafeln, F. 195°. — *p-Phenylenharnstoff*, rötliches, unl. Krystallpulver. (J. pr. Ch. **54**. 66—87. 27/8. [November 95.] Kiel. Univ.-Laboratorium.) Hesse.

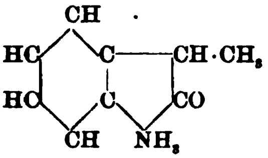
J. Wallace Walker, *Die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin und über einige Hydrazone.* (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74**. 120. 4/9. — C. **96**. II. 665.) Bodländer.

Victor Meyer u. **T. S. Patterson**, *Jodoso- und Jodoxybenzaldehyde.* Über den Inhalt dieser Arbeit ist schon von Patterson (S. 539) berichtet worden. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74**. 107. 28/8.) Bodländer.

Karl Brunner, *Über Indolinone.* (Erste Abhandlung.) (Vergl. **96**. I. 1001.) Vf. beschreibt ein neues Verf. zur Gewinnung der Indolinone. Verss., das Isobutyrylmethylphenylhydrazid mittels konz. und verd. S. oder mittels Chlorzink oder mittels konz. Laugen unter Abspaltung von NH_3 umzuwandeln, schlugen fehl. Wird aber Isobutyrylmethylphenylhydrazid mit der sechsfachen Menge ausgeglühten Kalks vier Stunden im Ölbade auf 230—260° erhitzt, so entwickelt sich NH_3, u. nach der Zerstörung unzersetzten Hydrazides durch HCl läſst sich mit Dampf das bereits beschriebene *Pr-1-n-Methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon*, F. 47°. K. 263—265°, dessen Quecksilberrohr bei 123°, dessen Goldverbindung bei 128° schm., übertreiben. Das Indolinon entsteht also nach der Gleichung:



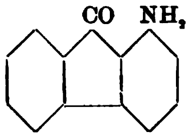
Bei der Verarbeitung von Acetmethylphenylhydrazid mufs bis auf 300° erhitzt werden. Die Ausbeute an einer Verb., F. 84°, vermutlich *Methyloxindol* ist gering. Vf. verspricht, demnächst über Verss. zu berichten, bei denen statt Kalk entwässertes Kaliumcarbonat verwendet wird. — *Propionylmethylphenylhydrazid*, F. 86—87°, spaltet mit Kalk schon bei 230° NH_3 ab. Da das hierbei entstehende Indolinon mit Dampf nur schwer flüchtig ist, wird es direkt unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach wiederholter Destillation über Kalk und durch Ausfrierenlassen erhält man so *Pr-1-n-methyl-3-methyl-2-indolinon*, F. 22,5 bis 23°, K_{714}. 273—277°, wl. in W. sll. in Ä. u. A., dem nebenstehende Formel zukommt. Das Goldchloriddoppelsalz dieser Verbindung $(C_{10}H_{11}NO)_2HClAuCl_3$, scheidet beim Stehen Gold ab, die Quecksilberchloridverbindung $C_{10}H_{11}NO + HgCl_2$ schm. bei 118°. Durch Brom wird dies Indolinon in das Tribromprod. $C_{10}H_8NB_3rO$, F. 160°, übergeführt. Während das früher beschriebene Indolinon nur zwei Bromatome aufnimmt, nimmt das letztbeschriebene drei Atome Brom auf; das früher beschriebene Indolinon bietet keinen Angriffspunkt für die Oxydation. Das letztbeschriebene ist oxydierbar, ein Verhalten, das sich aus den gegebenen Formeln leicht erklärt. (Monatshefte f. Chemie **17**. 479—90. 25/8. [9/7.] Prag. Chem. Lab. d. deutsch. Univ.) FROMM.



L. Paul, *Über Meldola's Base.* Es wird vorerst die bekannte Technische Darst. von MELDOLA's Base beschrieben und darauf hingewiesen, dafs die Unlöslichkeit ihres Sulfates eine *quantitative Bestimmung* der in A. ll. Base analog dem Amidoazobenzol ermöglicht. Wird das Ausgangsprod. für MELDOLA's Base, das p-Nitrobenzolazoamido-α-naphtalin mit Lsg. von Disulfit bei 80—90° digeriert, so verwandelt sich die dunkelgefärbte Nitrobase in eine gelbe krystalline M., das Na-Salz einer Sulfos. Diese nitrosulfosaure Verb., ein schwach rötlichgelbes Pulver, ist ll. in h. W. unter Zers., wobei die Lsg. sich entsprechend dem Grade der Zers. rot färbt. Verhindert wird die Zers. durch Anwesenheit eines grofsen Überschusses Disulfit in der Lsg. Durch Alkali werden die Lsgg. blau, durch SS. orange. Der Farbstoff ist als Druckfarbe nicht brauchbar. Aus der h. gelben Lsg. wird durch Na_2CO_3-Lsg. ein feurig roter Körper abgeschieden, vom Vf. als Na-Salz einer nitrososulfosauren Verb. bezeichnet, löst intensiv blau bei Ggw. von viel überschüssigem NaOH, bei weniger NaOH scheidet sich aus der erst entstehenden blauen Lsg. ein schwarzblauer, krystalliner Nd. ab, ein basisches Salz. Durch Waschen mit W. wird dieses in die vorerwähnte rote Verb., ein saures Salz, verwandelt. Durch Essigsäure wird aus den Salzen die freie S. in roten Flocken abgeschieden. Diese Verbb. sind als Farbstoffe ohne technischen Wert. Wird das rote nitrososulfosaure, oder das gelbe nitrosulfosaure Salz zur weiteren Reduktion mit Na_2S-Lsg. bei etwa 70° behandelt und die Lsg., sobald violette Färbung eingetreten, mit HCl im Überschufs versetzt, so wird als Nd. eine *Monosulfosäure der Meldola'schen Base* erhalten, in Alkali braun l., durch Na_2CO_3 wird mit roter Farbe ein Teil gelöst, diese Lsg. mit HCl gefällt, giebt die reine Verb., in konz. H_2SO_4 schwach blaurot l. Der in Na_2CO_3 unl. Teil wird von konz. H_2SO_4 blau gel. Die Monosulfos. läfst sich nicht diazotieren u. ist als Farbstoff unbrauchbar; scheint sich beim Aufbewahren zu zers.

Unter Bildung ganz analoger Verbb. reagiert p-Nitrobenzolazoamidonaphtol mit Disulfit. Schliefslich giebt Vf. noch das Rezept zur Darstellung von *Nyanzaschwarz* (DRP. 80421) bestehend in Diazotierung der MELDOLA'schen Base und Kombination des Prod. mit γ-Amidonaphtolsulfos. Das Handelsprod. ist mit $66^2/_3$% Glaubersalz vermischt. (Z. Angew. Ch. **1896**. 520—24. 1/9. Charlottenburg.) SCHMITZ-DUMONT.

Moriz Freund, *Zur Kenntnis der Wirkung des Aluminiumchlorids.* Wenn die Rk. bei der Darst. von o-Nitrodiphenylmethan aus o-Nitrobenzylchlorid und Bzl. in Ggw. von Aluminiumchlorid zu stürmisch verläuft, so entstehen zwei neue Produkte, welche sich in den Rückständen nach dem Abdestillieren des Bzls. und dem Abtreiben des Kondensationsprod. finden. Beide Verbb. werden durch Ausziehen mit wss. HCl gewonnen. In sehr geringer Menge entsteht eine farblose, wl. Base, F. 185—190°, in etwas gröſserer Menge eine gelbe Base, F. 169°, $C_{13}H_9NO$, welche weder mit Akridon, noch mit Phenanthridon, noch mit o-Aminofluorenon identisch ist.



Auch die nebenstehende Formel ist für die neue Verb. wenig wahrscheinlich; denn diese Verb. giebt weder die Carbylamin-, noch die Senfölreaktion, liefert bei der Diazotierung eine gelbe Verb., F. über 350°, welche sich bei der Dest. mit Zinkstaub in Krystalle, F. 168—172°, verwandelt. Das Fluoren, das sich bei diesen Rkk. entspechend obiger Formel bilden müſste, schm. bei 112°. — Bei der Behandlung von Nitrobenzol mit Bzl. und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade entsteht das von Heusler bereits beschriebene p-Amidodiphenyl. (Monatshefte f. Chemie **17**. 395—400. 25/8. [9/7.] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) Fromm.

Karl Micko, *Über das α-Acetacetylpyridyl.* Aus Pikolinsäureäthylester und wasserfreiem Aceton entsteht durch Einw. von trockenem Natriumäthylat *α-Acetacetylpyridyl*, $C_5H_4NCO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, K_{15}. 137—143°, F. 49—50°, monokline Krystalle a : b : c = 0,4679 : 1 : 0,4824, dessen Chlorhydrat u. Chloroplatinat analysiert wurden, welches zwei Verbb. mit Sublimat liefert, $C_9H_9NO_2 + HCl + HgCl_2 + H_2O$ und $C_9H_9NO_2 + HgCl_2$. Das Diketon wird durch konz. Alkalien in Aceton und Pikolins. gespalten und liefert mit Phenylhydrazin *1-Phenyl-5-methyl-3-pyridylpyrazol*, $C_5H_4C\lessgtr{}^{CH:C \cdot CH_3}_{N\,\cdot\,\dot{N} \cdot C_6H_5}$, K_{15}. 215°, dessen Jodäthylat bei 181—182° schmilzt. Mit Hydroxylamin liefert das Diketon in alkal. Lsg. ein Monoxim, F. 78°, in salzsaurer Lsg. ein Dioxim, F. 146—147°. Werden die beiden Oxime mit HCl-Eg. behandelt, so liefern sie isomere Prodd., das aus dem Monoxim schm. bei 48°, das aus dem Dioxim bei 37,5°, welche wohl den Formeln:

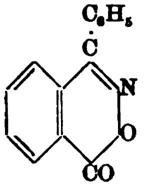
$$\begin{array}{c} C_5H_4N \cdot \ddot{C} \cdot CH : \ddot{C} \cdot CH_3 \\ N\text{——}O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_5H_4N \cdot \dot{C} : CH \cdot \ddot{C} \cdot CH_3 \\ O\text{——}N \end{array}$$

entsprechen. NH_3 wird von dem Diketon in alkoh. Lsg. addiert zu der Ammoniumverb. $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH(NH_4) \cdot CO \cdot CH_3$, welche sich leicht zers., bei 110—120° entsteht aber die Aminoverb. $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH : C(NH_2) \cdot CH_3$, F. 149—150°. Durch Zink und Essigs. wird das Diketon zu dem Ketonalkohol, $C_5H_4N \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, F. 74°, reduziert, dessen Oxim bei 120° schm., welcher bei der Oxydation Pikolins., bei der Behandlung mit KOH aber weder Pikolins., noch Aceton liefert. (Monatshefte f. Chemie **17**. 447—61. 25/8. [2/7.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) Fromm.

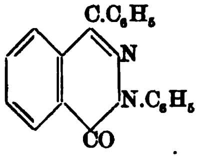
Berthold Jeiteles, *Über β-Benzoylpikolinsäure und β-Phenylpyridylketon.* Die Benzoylpyridincarbonsäure, F. 147°, von Bernthsen und Mettegang verliert bei 147—150° CO_2 und verwandelt sich in β-Phenylpyridylketon. Das Keton liefert mit 5—6 Mol. HCl-Hydroxylamin u. der berechneten Menge wasserfreier Soda auf dem Wasserbade ein Oxim, F. 141—143°, mit 2½ Mol. HCl-Hydroxylamin bei gleicher Behandlung ein zweites Oxim, F. 162—163°. Es gelingt nicht, das niedriger schm. Oxim in das höher schm., wohl aber zum Teil das höher schm. in das niedriger schm. zu verwandeln. Vf. spricht die höher schm. Verb. als *Synphenylpyridylketoxim*, die niedriger schm. als *Antiphenylpyridylketoxim* an, weil die erstere bei der Be-

handlung mit PCl_5 neben viel Keton etwas Anilin und Nikotinsäure, die letztere bei derselben Rk. neben viel Keton Benzoës. liefert. — Bei der Einw. von β-Benzoylpikolinsäure auf HCl-Hydroxylamin und Soda entsteht das Natriumsalz der β-Benzoylpikolinketoximsäure; beim Ansäuern dieses Salzes erhält man nicht das entsprechende Oxim, sondern dessen Anhydrid (I.), das *Phenylpyridyl-β-ketoxim-α-carbonsäureanhydrid (Phenylpyridyl-o-oxazinon)*, welches bei 187° sintert, bei 193° schm. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die Benzoylpikolins. entsteht unter Abspaltung von $2\,H_2O$ das *1-n-Phenyl-3-phenylchinolinazon* (II.), F. 233—235°.

I.

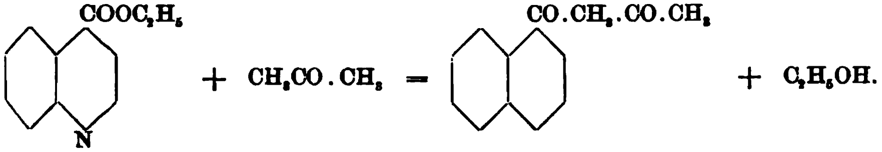


II.

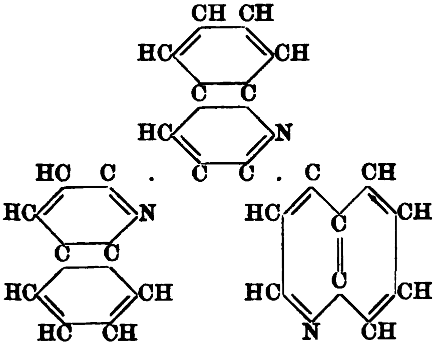


(Monatshefte f. Chemie **17**. 515—27. 25/8. [9/7.] Prag. Chem. Laborat. der deutschen Universität.) FROMM.

H. Weidel, *Über das γ-Acetacetylchinolyl.* Aus 100 g Cinchoninsäureester, 30 g absol. Aceton, verdünnt durch 30 g entwässertes Bzl. und 11,5 g zu trockenem Natriumäthylat verarbeiteten Natrium entsteht nach der Gleichung:



γ-Acetacetylchinolyl, K_{17}. 205—207°, F. 64—65°, welches über seine in W. lösl. Natriumverb. gereinigt und so von anhaftendem Ester und geringen Mengen Cinchoninsäure befreit wird. Das Chlorhydrat des Acetacetylchinolyls schm. bei 180 bis 181°, das Oxalat bei 166—167°, das Chloroplatinat bei 192—193°, das Jodmethylat bei 189—191°; die letztgenannte Verb. krystallisiert im rhombischen System mit $1\,H_2O$. Mit Phenylhydrazin liefert das Acetacetylchinolyl das *1-Phenyl-3-chinolyl-5-methylpyrazol*, $C_9H_6N.C{<}{CH : C.CH_3 \atop N\ .\ N.C_6H_5}$, F. 120°, monokline Krystalle (a : b : c = 0,6171 : 1 : 0,5319); mit Hydroxylamin entsteht aus dem Diketon leicht ein stabiles Monoxim, F. 170—171°. Mit trockenem NH_3 reagiert das Diketon unter Bildung des *Aminoacetacetylchinolyls*, F. 184°, $C_9H_6N.CO.CH : C(NH_2).CH_3$, analog entsteht mit Anilin Anilacetacetylchinolyl, F. 129,5°. Mit o-Amidobenzaldehyd liefert die Natriumverbindung des Diketons beim Erwärmen neben etwas Chinaldin das *Dichinolylchinolin* (s. nebenstehende Formel), F. 151°, Nadeln aus Essigäther, dessen Trichlorhydrat, Chloroplatinat und Aurichlorat, F. 255°, ana-

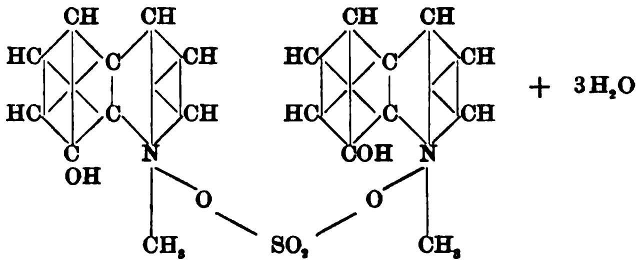


lysiert werden. Mit Jodmethyl liefert das Dichinolylchinolin bei 160° das *Trijodmethylat*, F. 201°, in der Kälte ein Gemenge des Mono- u. Dijodmethylates. (Monatshefte f. Chemie **17**. 401—20. 25/8. [2/7.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

A. Claus und **E. Mohl**, *Zur Kenntnis der o-Oxychinolinalkylate* (vergl. EMIL MOHL, Inaug.-Dissert., Freiburg 1894). Vff. haben die Einw. von Alkalien auf das Sulfatmethylat des o-Oxychinolins, auf die Methylate mit anderen SS. u. auf andere Alkylate des o-Oxychinolins studiert. — *o-Oxychinolinsulfatmethylate* (I.), entsteht bei Eintragen von Silbersulfat in die h. Lsg. des Jodmethylats und vierstündiges Kochen am Rückflufskühler, goldgelbe Prismen, $C_9H_7ONCH_3)_2SO_4 + 3H_2O$, F. 226°, ll. in W., wl. in A. Bei Einw. von KOH werden 2 Mol. desselben verbraucht, die Hälfte des Sulfatmethylats bleibt bei Anwendung von 1 Mol. unverändert. — *o-Oxychinolindichromatmethylat*, $C_{20}H_{20}N_2O_2.Cr_2O_7 + 2H_2O$, aus Jodmethylat u. Kaliumdichromat als dunkelgelbe Nadeln mit ungenauem F. gewonnen, wl. in W. und A., giebt mit 1 Mol. KOH ebensowenig wie das vorstehende Prod. ein intermediäres Umsetzungsprod. — *o-Oxychinolinoxalatmethylat*, dunkelgelbe Krystalle, F. 151°, all. in W., wl. in k. A. Auch dieses Methylat, welches in quantitativen Ausführungen sowohl mit KOH wie mit Barythydrat verseift wurde, zeigt das Verhalten des Sulfatmethylats. Die Natur der H_2SO_4 ist also bei dieser Rk. nicht von Bedeutung, auch ist kein Gegensatz von zwei- und einbasischen SS. vorhanden, sondern „es liegt ein Unterschied in den Funktionen der Halogenwasserstoffss. im Gegensatz zu den sogen. Sauerstoffsäuren vor." — Analog dem Jodmethylat des o-Oxychinolins geben auch Bromäthylat und Chlorbenzylat (vergl. **93**. II. 57) intermediäre, halbverseifte Prodd., dagegen die Nitratalkylate und Acetalkylate nicht.

Die früher (**93**. II. 57) bereits erwähnten Verbb. haben folgende Zus. u. Eigenschaften: *o-Oxychinolinbromäthylat*, $HO^2 \cdot C_9H_6N<^{C_2H_5}_{Br} + 1^1/_2 H_2O$, gelbe prismatische Krystalle, F. 72°, entwässert F. 166°. Beim Verseifen mit Alkalien entsteht aus 2 Mol. das intermediäre Prod. $HO^2 \cdot C_9H_6N(C_2H_5)—O^2 \cdot C_9H_6N<^{C_2H_5}_{Br} + 3H_2O$. — *o-Oxychinolinäthyloxydhydrat* hat die Formel $HO^2 \cdot C_9H_6N<^{C_2H_5}_{OH} + 2H_2O$. — *o-Oxychinolinchlorbenzylat*, $HO^2 \cdot C_9H_6N<^{C_7H_7}_{Cl} + 1^1/_2 H_2O$, giebt ein intermediäres Verseifungsprod., welches aufser in der früher erwähnten Form auch in granatroten Säulen krystallisiert; beide Formen, F. 145°, gehen ineinander über. — *o-Oxychinolinbenzyloxydhydrat*, $HO^2 \cdot C_9H_6N<^{C_7H_7}_{OH} + xH_2O$, krystall. in roten Nadeln und in granatroten Prismen.

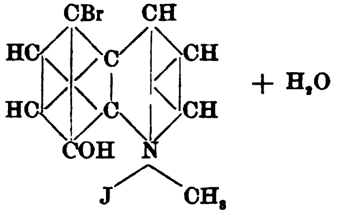
I.



Zur Untersuchung über das Verhalten der Substitutionsprod. bei der Verseifung wurde ana-Brom-o-oxychinolin, F. 124°, gewählt (vergl. CLAUS und HOWITZ **93**. I.

205). — *ana-Brom-o-oxychinolinjodmethylat* (II.), bildet sich erst beim Erhitzen der Komponenten auf 130—135° (Rohr), goldgelbe Blättchen (aus h. W.), F. 157°, zll. in A., zwl. in k. W. Mit Alkalien (auch NH_3) findet die gleiche Rk. wie bei den Halogenalkylaten des einfachen o-Oxychinolins statt. Die intermediäre Verb.:

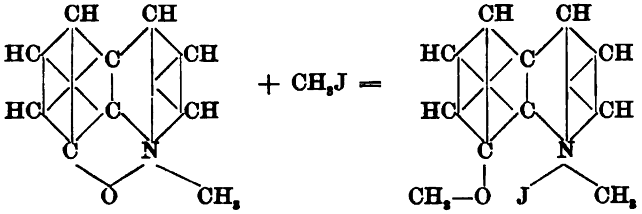
II.



$$HO^2\cdot C_9H_5Br^5\overset{CH_3}{N}—O\cdot C_9H_5Br^5N<^{CH_3}_{J},$$

krystallisiert in blutroten Krystallen, F. 182°, sie bildet bei der Behandlung mit nochmals der gleichen Menge Alkali ein in W. ll. Salz, aus welchen mit SS. die ursprüngliche Verb. regeneriert wird. Erst durch Kochen mit überschüssiger KOH wird das quaternäre Methyloxydhydrat, $HO^2.C_9H_5Br^5N<^{CH_3}_{OH}$, braunrote Krystalle, F. 180°, gewonnen.

Eine analoge Umsetzung war bei den Halogenalkylaten der o-Alkyloxychinoline nicht zu erwarten. Geprüft wurden nach dieser Richtung hin die Jodmethylate des o-Methoxychinolins und des o-Äthoxychinolins. — Das *o-Methoxychinolinjodmethylat* wurde aufser nach den von Claus u. Howitz (J. pr. Chem. **42**. 228) beschriebenen Methoden auch durch Addition von CH_3J in das innere Anhydrid (Phenolbetaïn) des o-Oxychinolinmethylhydroxyds gewonnen:



Die nach den drei Methoden mit identischen Eigenschaften erhaltene Verb. krystallisiert in gelben Blättchen, F. 160° (zers.), ist zll. in W. u. A., enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° abgegeben wird. Zur Vervollständigung der früheren Mitteilung (**92**. I. 751) teilten Vff. noch einiges über das innere Anhydrid des o-Oxychinolinmethyloxydhydrats, sowie über die Addition von CH_3J an das Phenolbetaïn mit. — *o-Äthoxychinolinjodmethylat*, $C_2H_5O.C_9H_6N.CH_3J$, hellgelbe, derbe Prismen, F. 200°, ll. in h. W. u. A., zwl. in k. W. — *o-Äthoxychinolinchlormethylat*, $C_2H_5O.C_9H_6N.CH_3Cl + 2H_2O$, fast farbl., grünlich schimmernde Säulen oder Nadeln, F. 107°, sll. in W. und A. — Schon durch den äufseren Anblick der Rk. wird der Unterschied der Einw. von Alkalien auf diese o-Alkoxychinolinjodmethylate gegenüber der Einw. von Alkali auf die nicht ätherifizierten Verbb. dargelegt. Es entstehen hierbei in Ä. l. *Alkylenchinoliniumbasen.* In ihrem Verhalten gegen Alkali zeigen also die o-Alkoxychinolinalkylate völlige Übereinstimmung mit den entsprechenden p-Alkoxychinolinverbb. Anders aber verläuft die Verseifung mit Silberoxyd. Hierbei liefern die p-Alkoxychinolinhalogenalkylate wirkliche quaternäre Ammoniumhydroxyde, in Ä. unlösliche, ziemlich unbeständige Verbindungen, die o-Alkoxychinolinalkylate dagegen nicht. (J. pr. Chem. **54**. 1—17. 27/8. [20/6.] Freiburg i. B.) Hesse.

J. **Herzig**, *Studien über Quercetin und seine Derivate.* XII. Abhandlung (vgl. A. G. Perkin, **96**. I. 813 u. J. Herzig, **96**. I. 1104). Wiederholte Bestimmungen

haben für Acetylluteolin FF. zwischen 221 und 225° ergeben. — Aus dem rohen in Alkali unl. Äthylluteolin erhält Vf. *Triäthylmonoacetylluteolin*, F. 183—185°, $C_{15}H_6O_6 \cdot (C_2H_5)_3(C_2H_3O)$, welches bei der Verseifung *Triäthylluteolin*, F. 140—143° (Perkin 131—132°), liefert. Vf. hat noch ein Nebenprod. beim Äthylieren gefunden u. wird darüber später berichten. — Durch Verseifung von Alkylfisetin mit konz. H_2SO_4 oder durch direkte Behandlung von Fisetin mit H_2SO_4 erhält man *Fisetinsulfosäure*, $C_{15}H_9O_6(HSO_3)$, F. über 300°, ll. in A. und in Eg., gelbe Nadeln aus A. durch Eg. gefällt. — Über Morin und Maclurin wünscht Vf., weiterzuarbeiten und bittet um weitere Überlassung dieses Gebietes. (Monatshefte f. Chemie **17**. 421—28. 25/8. 9/7. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) Fromm.

H. L. Visser, *Über Salicin und einige seiner Abkömmlinge*. *Jodsalicin* wurde erhalten durch Einw. von Chlorjod auf eine kalt gesättigte Lsg. von Salicin. Es krystallisiert mit 2 Mol. H_2O in langen, federförmigen Krystallen. *Tetraacetylchlorsalicin*, F. 142°, *Tetraacetylbromsalicin*, F. 148°, und *Tetraacetyljodsalicin*, F. 119°, wurden durch Behandeln der entsprechenden Halogensalicine mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Mit Hilfe von Emulsion führte Vf. die Halogensalicine in die entsprechenden Saligenine über. *Chlorsaligenin*, F. 93°, *Bromsaligenin*, F. 113°. *Jodsaligenin*, F. 128°. Alle drei sind l. in W., A. und Ä. und geben mit Fe_2Cl_6 eine blaue, mit konz. H_2SO_4 eine grüne Färbung. Benzoylchlorid wirkt auf Bromsaligenin unter Bildung von *Benzoyldibromsaliretin:*

$$2C_6H_3Br(OH)CH_2OH + C_6H_5COCl =$$
$$HCl + H_2O + C_6H_3Br(OH)CH_2{-}O{-}C_6H_3BrCH_2O{-}(C_6H_5CO).$$

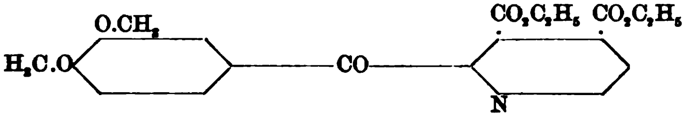
Dasselbe krystallisiert aus A. in hellgelben, feinen Nadeln, F. 75°. — Acetylchlorid wirkt in analoger Weise ein. (Schlufs folgt.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 261—68. September.) Muhlert.

Zd. H. Skraup, *Über die Cincholoiponsäure*. Die Versuche werden mit einem gröfseren Quantum der S. ausgeführt und deren Darst. derart vereinfacht, dafs die Überführung derselben in das Bleisalz wegfällt. Hierzu wird die wss. Lsg. des Barytsalzes heifs mit A. gefällt, der pflasterartige Nd. mehrmals mit h., 50%ig. A. durchgeknetet, dann mit H_2SO_4 zerlegt und filtriert. Das Filtrat, mit HCl angesäuert u. konzentriert, liefert die HCl-Verb. der Säure. Die letztere Verb. wird statt mit A. mit konz. HCl gewaschen, wodurch Verluste durch Esterifizierung vermieden werden. In der Mutterlauge findet sich noch eine neue S. Mit konz. H_2SO_4 auf 260—270° erhitzt, liefert die Cincholoiponsäure neben NH_3, eine Base, welche als *γ-Pikolin* angesprochen wird; ihre Platinverb. schm. bei 237—239° (Ladenburg giebt 231° an). Bei der Oxydation liefert die Base γ-Pyridincarbonsäure, F. 317°, deren Kupfersalz himmelblau gefärbt ist (die bisherigen abweichenden Angaben über F. u. Kupfersalz dieser S. sind zu korrigieren). Diese Resultate sind eine Bestätigung der von Königs ausgesprochenen Ansicht, dafs im Piperidinring der sogenannten zweiten Hälfte des Chinins ein Methyl sich in γ-Stellung befinde. Neben dem γ-Pikolin entstehen bei der Rk. mit konz. H_2SO_4 zwei *Methylpiperidinmonocarbonsäuren*, deren eine unl. in A. ist; ihre Goldverb. schm. bei 174°, deren andere ll. in A. ist; ihre Platinverb. schm. bei 200—202°, ihre Goldverb. bei 197—198°. Vf. betrachtet diese Säuren als strukturverschieden und nimmt an, dafs aus der Cincholoiponsäure zum Teil das eine, zum Teil das andere Carboxyl abgespalten worden ist, so dafs strukturverschiedene SS. entstehen könnten. Demgemäfs können die zwei Carboxyle sich in der Cincholoiponsäure nicht am gleichen Kohlenstoffatom befinden. — Durch Behandlung der Cincholoipons. mit Essigsäureanhydrid in der Wärme erhält man ein acetyliertes Anhydrid der Cincholoipons., grofse Prismen aus A. durch Ä. gefällt, F. 130

bis 131°, welches durch warmes W. in die *acetylierte Cincholoiponsäure*, F. 168°, übergeht. — Durch PCl_5 wird die Cincholoiponsäure bei 120—130° unter Gasentw. ihres Sauerstoffs beraubt; es entsteht eine Verb. $C_{27}H_{30}P_5Cl_{11}N_3$ von nicht näher bestimmter Konstitution. — Bei der Oxydation der Cincholoiponsäure mit Kaliumpermanganat entsteht in geringen Mengen eine neue S. Dieselbe Verb. findet sich in den Mutterlaugen der salzsauren Cincholoipons. (s. o.) und wird vom Vf. *Loiponsäure* genannt. Die Mutterlaugen werden durch Ätzbaryt von H_2SO_4 durch H_2S von Schwermetallen befreit und dann durch die berechnete Menge Silberoxyd vorsichtig vom Chlor befreit. Das Filtrat liefert beim Eindampfen Sirupe, welche sehr langsam krystallisieren. Die Krystalle werden aus W. umkrystallisiert, schm. bei 259—260°, entsprechen der Formel $C_7H_{11}NO_4$ und stellen die Loiponsäure dar. Das Chlorhydrat der Loipons. schm. bei 216—220°, die Platinverb. bei 201—202°, das acetylierte Anhydrid bei 161—163°, die acetylierte Loiponsäure bei 204°. Wie die Cincholoiponsäure bindet die Loipons. bei der Esterifizierung zwei Alkyle, was aus der Zus. des entsprechenden Chloroplatinats hervorgeht. — Bei der trockenen Dest. der Cincholoipons. mit Kalk geht trotz gröfster Vorsicht der basische Stickstoff zumeist in NH_3 über. Es entstehen nur geringe Mengen einer organischen Base, deren Platinverb. $C_7H_{15}N.PtCl_6H_2$ bei 194—196° schm., dagegen grofse Mengen kompliziert zusammengesetzter Pyrrole (Tetramethylpyrrol). — Die Prodd. der Einw. von Jodmethyl auf die freie Cincholoiponsäure krystallisieren nicht. Es wird daher der Ester der S. verwendet. Der Ester selbst wird am besten krystallisiert erhalten, wenn man die Ggw. von W. ausschliefst, seine Platinverb. krystallisiert, entgegen früheren Angaben, und schm. bei 181°. Das tertiäre Methylderivat des Esters u. dessen Derivate krystallisieren nicht, wohl aber das quaternäre Derivat, welches am besten in Ggw. von wasserfreier Pottasche gewonnen wird. Der *Jodmethylmethylcincholoiponsäurediäthylester* bildet farblose Krystalle, F. 176°, sll. in Methylalkohol, l. in Chlf. und W., ist optisch-aktiv, liefert ein sirupöses Chlorhydrat, ein Chloroplatinat, F. 210 bis 213°, eine Goldverb., F. 80—82° und wird durch Kochen seiner wss. Lsg. unter Zugabe von Pottaschelsg. in eine isomere Verb., F. 120°, von stärkerer optischer Aktivität verwandelt, deren Platinchloridverb. bei 216° schm. Die Ursache dieser Isomerie ist noch nicht aufgeklärt. Die Zersetzung des Jodides durch KOH wird noch näher studiert. (Monatshefte f. Chemie **17**. 365—94. 25/8. [8/7.] Graz. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

Guido Goldschmiedt u. **Alfred Kirpal**, *Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure.* Vff. kontrollieren die von SCHRANZHOFER (**93**. II. 920) veröffentlichte Arbeit abermals durch, da sich durch die Bestimmungen von HERZIG u. MEYER (vergl. **95**. I. 447) der an N und O gebundenen Methyle Resultate ergeben, welche mit den von SCHRANZHOFER gegebenen Formeln im Widerspruch stehen. — Die von SCHRANZHOFER als *Methylester des Papaverinsäuremethylbetaïns* angesprochene Verb. F. 122—124° enthält nach HERZIG und MEYER vier Methyle an O, keines an N gebunden. Demnach entspricht diese Verb. nicht der ihr bisher erteilten Formel, ist vielmehr der *neutrale Methylester der Papaverinsäure* (I.).

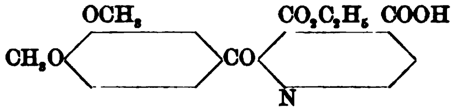
I.



Bewiesen wird die letztere Formel dadurch, dafs es gelingt, aus dem *β-Monomethylester der Papaverinsäure* (II.), F. 153° (aus Papaverinsäureanhydrid u. Methylalkohol), mittels Methylalkohol und H_2SO_4 die fragliche Verb., F. 122—124°, darzu-

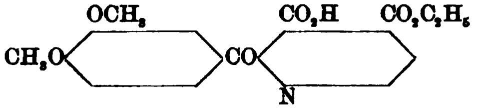
stellen. — Die von SCHRANZHOFER dargestellte Verb. F. 195—197° ist von diesem Autor als zweibasische S. angesprochen worden. Diese S. ist aber nur einbasisch u. enthält drei Methoxyle; sie entspricht dem zweiten *γ-Monomethylester der Papaverinsäure* (III.), wie aus der direkten Synthese dieses Esters mittels Papaverins., Methylalkohol und H_2SO_4 hervorgeht.

II.



Die Wahl der Formeln II. und III. ist erfolgt mit Rücksicht auf das Esterifizierungsgesetz von V. MEYER; mit diesem Gesetz stimmt auch der Umstand, daſs die Verb. II. leicht, die Verb. III. nur sehr unvollkommen weiter esterifiziert werden kann. Der *β*-Ester schm. ohne Gasentw., der *γ*-Ester braust beim Schm. auf, eine Erscheinung, die mit der von GOLDSCHMIEDT gegebenen Formel der Pyropapaverinsäure übereinstimmt. Gleichwohl kann aus dem geschmolzenen *γ*-Ester der Ester der Pyrosäure nicht dargestellt werden; Vff. bereiten denselben daher aus Pyropapaverinsäure A. und H_2SO_4 und finden seinen F. zu 108°. — Auch die von SCHRANZHOFER als *Methylbetaïn der Papaverinsäure* angesprochene Substanz, F. 192—194°, hat nicht die ihr zugesprochene Konstitution. Die Methylbestimmungen ergeben, daſs diese Verb. fünf Methoxyle auf ein an Stickstoff gebundenes Methyl enthält.

III.



Die Formel der Verb. ist demnach wohl zu verdoppeln u. $C_{34}H_{30}N_2O_{14}$ zu schreiben. Vff. diskutieren für diese Formel die verschiedenen möglichen Konstitutionen, ohne zu einem abschlieſsenden Resultat zu kommen. Das Platindoppelsalz dieser Verb. entspricht nach dem Trocknen bei 100° der Formel $(C_{34}H_{30}N_2O_{14}.2HCl)_2PtCl_4 + 8H_2O$ u. nach dem Trocknen bei 125°, wobei $H_2O + HCl$ verloren wird, der Formel $(C_{34}H_{30}N_2O_{14}.HCl)_2PtCl_4$. (Monatshefte f. Chemie **17**. 491—505. 25/8. [9/7.] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) FROMM.

H. A. D. Jowett, *Über Atisin, das Alkaloid von Aconitum heterophyllum.* Das in den Wurzeln des nicht giftigen A. heterophyllum enthaltene Alkaloid wurde von BROUGHTON (1873) isoliert, der ihm die Formel $C_{46}H_{74}N_2O_5$ zuschrieb u. den Namen *Atisin* gab. Die gepulverten Wurzeln wurden mit einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol perkoliert; aus dem Extrakt wurden das krystallinische Hydrochlorid und Hydrojodid abgeschieden. Atisin, dem der Vf. die Formel $C_{22}H_{31}NO_2$ giebt, wurde nur als farbloser Firnis erhalten, der in A., Ä. oder Chlf. l., in W. wl., in PAe. unl. ist. Die alkoh. Lsg. ergiebt $[\alpha]_D = -19,6°$. Die Salze sind krystallinisch. Das Hydrochlorid, $C_{22}H_{31}NO_2.HCl$, krystallisiert aus W. oder aus einem Gemisch von A. und Ä. in gut ausgebildeten Prismen, F. 296°, ist ll. in W. und A., unl. in Ä. Die wss. Lsg. ergiebt $[\alpha]_D = +18,46°$. Das Hydrobromid bildet einzelne oder in Rosetten gruppierte Nadeln, F. 273°, ist ll. in W. und A., unl. in PAe. und hat in wss. Lsg. $[\alpha]_D = +24,3°$. Das Hydrojodid, $C_{22}H_{31}NO_2.HJ$, krystallisiert aus h. W. oder A. in gut ausgebildeten Tafeln, F. 279—280°, ist l. in h. W. oder A., wl. in k. W. und hat in wss. Lsg. $[\alpha]_D = +27,4°$. Das Salz kann nicht durch direkte Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Base dargestellt werden, sondern nur durch

Fällung der Lsg. eines anderen Salzes mit Kaliumquecksilberjodid und Zers. des Nd. durch H_2S. Das Nitrat, F. 252°, und das Chloroplatinat, F. 229°, wurden gleichfalls in guten Krystallen erhalten, das Golddoppelsalz aber nur in Form eines amorphen Pulvers. Das Hydrojodid giebt bei Behandlung mit Jodwasserstoff kein Jodmethyl, woraus hervorgeht, daſs die Base keine Methoxylgruppe enthält. Wird die Base oder eines ihrer Salze in wss. oder alkoh. Lsg. mit Säuren oder Basen behandelt, so findet keine Abspaltung von unverändertem Atisin statt, sondern es entsteht eine neue Base, das *Atisinmonohydrat*, $C_{22}H_{31}NO_2.H_2O$. Weder diese neue Base, noch eines ihrer Salze konnte krystallisiert erhalten werden. Das Atisin ist nicht giftig und scheint in seiner physiologischen Wirkung dem Akonin nahe zu stehen. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74.** 120. 4/9.) Bodländer.

A. G. Perkin u. **George Young Allen**, *Der Farbstoff des sicilianischen Sumach, Rhus coriariae.* Sumach besteht aus den getrockneten und gepulverten Blättern der Gattung Rhus, namentlich R. coriariae (sicilianischer) u. R. cotinus (venetianischer). Er wird zum Gerben, Färben und Kattundruck benutzt und enthält nach Löwe Gallusgerbs. und einen gelben Farbstoff, den Löwe fälschlich für ein Gemisch von Quercetin u. Quercitrin hielt. Der Farbstoff $C_{15}H_{10}O_8$ bildet glänzende, gelbe Nadeln und färbt ähnlich wie Quercetin u. Fisetin, unterscheidet sich aber von beiden durch seine Farbenreaktion mit verd. Alkalien. Die Schwefelsäureverb. $C_{15}H_{10}O_8.H_2SO_4$ bildet orgängerote Nadeln und das Acetylderivat $C_{15}H_4O_8(C_2H_3O)_6$, farblose Nadeln, F. 203—204°. Beim Schmelzen mit Alkali entstehen Phloroglucin und Gallussäure. Nach diesen Rkk. ist die Verb. identisch mit *Myricetin*, dem Farbstoff von Myrica nagi. Sicilianischer Sumach enthält auch etwas freie Gallussäure. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74.** 120. 4/9.) Bodländer.

Arthur G. Perkin u. **Oswald Gunnell**, *Der Farbstoff von Quebracho colorado.* Der Gerbstoff *Quebracho* besteht aus dem Holze von Quebracho colorado. Dasselbe kann zur Herstellung des Marokkoleders benutzt werden. Zusammen mit Alaun verwandt, erteilt es dem Leder eine hellgelbe Farbe statt der beim gewöhnlichen Gerbeprozeſs erhaltenen dunkleren Färbung. Nach Jean ist der Gerbstoff verschieden von demjenigen der Eichenrinde und des Kastanienholzes. Der gelbe Farbstoff hat die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ und bildet glänzende, gelbe Nadeln; er färbt ähnlich wie Quercetin und giebt Verbb. mit Mineralss. Das Benzoylderivat, $C_{15}H_6O_6(C_7H_5O)_4$, F. 180 bis 181°, bildet farblose Nadeln, und das Acetylderivat, $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_4$, farblose Nadeln vom F. 196—198°. Bei der Kalischmelze entstehen Protokatechus. u. wahrscheinlich Resorcin. Hiernach u. nach seinem Färbungsvermögen scheint der Körper mit *Fisetin*, dem Farbstoff von Rhus cotinus, identisch zu sein. Daneben enthält Quebracho eine Substanz $C_{14}H_{10}O_{10}$, die in kleinen Prismen krystallisiert u. *Ellagsäure* ist, sowie ziemlich viel *Gallussäure*, die bei der Isolierung des Fisetins aus dem Quebracho entstanden zu sein scheint. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74.** 120. 4/9.) Bodländer.

Physiologische Chemie.

Berthelot und **André**, *Neue Untersuchungen über den allgemeinen Verlauf der Vegetation.* Vff. teilen die Resultate ihrer umfassenden Unterss. von Lupine (Lupinus albus) und Weizen (Triticum sativum) mit. Die Analysen wurden in den Hauptentwicklungsstadien der Pflanzen ausgeführt (im Samenkorn, in der ersten Periode der Vegetation, zur Blütezeit, zur Fruchtentwicklungszeit u. am Schluſs der Vegetation) u. erstreckten sich auf Bestimmung der Trockenmasse, organischen Substanz, Asche, P_2O_5, CaO und K_2O, sowie C, N, H und O. Alle diese Bestimmungen wurden in

den einzelnen Teilen der Pflanzen: Wurzeln, Stengeln, Blättern, Blüten, Früchte eventuell Körnern und Hülsen ausgeführt. Die aus dem umfangreichen Analysenmaterial und den auf Grund derselben angestellten Berechnungen sich ergebenden Schlüsse lauten für die Lupine folgendermafsen:

Im ersten Vegetationsstadium vom 10. April bis zum 3. Mai erfuhren die organische Substanz u. das Fett eine schwache Abnahme, die mineralischen Bestandteile nahmen erheblich zu, u. zwar in Bezug auf Kali u. Kalk, während Phosphors. herabgesetzt wurde. — Nach weiteren drei Wochen, am 25. Mai, hatte sich das Gewicht der Pflanze vervierfacht. Organische Substanz hatte schneller zugenommen als Mineralsubstanz. Die Wurzel bildete $^1/_9$ des Gewichtes der ganzen Pflanze und enthielt das Maximum an Mineralsubstanz. Der Rest an organischer u. Mineralsubstanz verteilte sich gleichmäfsig auf Stengel und Blätter. H hatte (prozentualiter) um $^1/_{10}$ u. N ... abgenommen. Die Kohlenwasserstoffe waren also schneller produziert, als die ...stoffverbb. Die Blätter enthielten das Maximum an H, N u. O. Unter den Mineralstoffen hatte namentlich K_2O in den Stengeln zugenommen. — Nach drei weiteren Wochen begann die Blüte: Zunahme an Gewicht um wiederum das Vierfache, wobei namentlich organische Substanz beteiligt war. Die Wurzel machte nur noch ... des Gesamtgewichtes aus, die Blüten nur 5%. Die Verteilung der Mineralsubstanz war besonders verändert und das relative Verhältnis derselben überall gedrückt. In den Wurzeln betrug es 6,1%; die Blätter enthielten das Maximum, so dafs also die Beförderung dieser Materie in der Pflanze sich schneller vollzog, als ihre Absorption aus dem Boden. Die ganze Pflanze hatte verhältnismäfsig an C zugenommen, besonders in den Wurzeln und Stengeln, an N abgenommen. — Während der folgenden Wochen, vom 14. Juni bis zum 1. Juli, Blüte- und Beginn der Fruchtentwicklungszeit, wuchs die Pflanze bedeutend langsamer. Zunahme an organischer Substanz. Verhältnis der Mineralsubstanz 6,47%. Die Wurzeln bildeten 5,5% des Gesamtgewichts mit $^1/_{16}$ ihres Gewichts an Mineralsubstanz. Blätter und Stengel waren ziemlich gleich im Gewicht; die Früchte dagegen bildeten etwa $^1/_4$ des Gesamtgewichtes der Pflanze. Mineralsubstanz in den Blättern im Maximum, in den Früchten im Minimum. Die Zunahme der verschiedenen organischen Substanzen war eine gleichmäfsige. — Während der beiden folgenden Monate ging die Fruchtbildung zu Ende. Das Gesamtgewicht ging um $^1/_3$ zurück, woran namentlich die organische Substanz beteiligt war. Abfallen der Blüten und einiger Blätter bedingte auch den Rückgang der Mineralsubstanz. Das Gesamtgewicht der Pflanze setzte sich zusammen aus 11,2% Wurzel; 3,7% Blätter; 40,7% Stengel; 44,4% Früchte. Die Mineralsubstanz war im Minimum in der Wurzel, in den Blättern im Maximum. Der ... Gehalt der ganzen Pflanze an C war gesunken, desgleichen an N, an O dagegen gewachsen.

Die beim Weizen gemachten Beobachtungen waren den bei der Lupine mitgeteilten sehr ähnlich und nur wenig abweichend. (Ann. Chim. Phys. **9.** 1—11...) Haenle...

C. A. Pekelharing, *Über das Vorhandensein eines Nucleoproteïdes in M...* Durch Extraktion von möglichst blutfrei gemachten, zerkleinerten Muskeln von Kaninchen, Hund und Rind mit 0,15% Lsg. von Natriumcarbonat und Ausfällen durch Übersäuern mit Essigs. erhielt Vf. ein Nucleoproteïd. Es koagulierte Fibrinogen ... und lieferte, in 0,2%ig. Salzs. gel., auf Zusatz von Pepsin bei 37° ein Nuclein. Sowohl dieses, wie das Nucleoproteïd gab bei der Spaltung mit verd. Schwefels. Alloxurbasen, und zwar hauptsächlich Xanthin mit etwas Guanin. Das Nuclein enthielt 3,5% Phosphor. 543 g Hundefleisch gaben 2 g lufttrockenes Nucleoproteïd, das nach dem Trocknen bei 110° 0,7% Phosphor und 0,46% Asche enthielt. (Ztschr. f. Physiol. Chem. **22.** 245—47. 5/9. [3/6.] Utrecht.) Spiegel...

Paul Balke, *Zur Kenntnis der Spaltungsprodukte des Carniferrins.* I. *Das Antipepton.* Durch die Unterss. des Ref. (**94**. I. 998 und **96**. I. 1107) ist gezeigt worden, dafs durch Zers. des Carniferrins mit Barythydrat Fleischsäure von der Zus. $C_{10}H_{15}N_3O_5$ gebildet wird, und dafs diese S. identisch mit dem Antipepton KÜHNE's ist. Vf. bestätigt letzteres, indem er nachweist, dafs Antipepton, welches in der Hauptsache nach KÜHNE's Vorschriften aus Fibrin dargestellt wurde, dieselbe Zus., dieselben Rkk. und dieselben Salze wie die Fleischsäure besitzt. Die verschiedenen Antipeptonpräparate enthielten nur sehr wenig Asche (0,76%; 2,18%; 1,72%) und gaben, nach Umfällen unter Anwendung von viel A., keine MILLON'sche Reaktion. Analysenrein wurden dargestellt: *Zinkantipepton*, $(C_{10}H_{14}N_3O_5)_2Zn$; *Barytantipepton*, $(C_{10}H_{14}N_3O_5)_2Ba$, und *Silberantipepton*, $C_{10}H_{13}N_3O_5Ag_2 + 2H_2O$.

II. *Oxydation der Fleischsäure.* Durch Oxydation des fleischsauren Baryts mit Bariumpermanganat bei niederer Temperatur und Entfernung des Baryts durch Schwefels. nach Filtration vom Braunsteinnd. wurde eine S. gewonnen, die bei den Analysen verschiedener Präparate Werte lieferte, welche mit denen für die Fleischs. berechneten nahe übereinstimmten. Aus den Salzen dieser S. folgt jedoch die Formel $C_{30}H_{41}N_9O_{15}$ für die S., welche Vf. *Oxyfleischsäure* nennt. Sie rötet blaues Lackmuspapier, treibt aus Carbonaten Kohlens. aus, ist eine zweibasische S. Sie wird aus ihren Lsgg. durch Ammonsulfat gefällt zum Unterschiede von der Fleischsäure; dies erklärt sich aus dem ca. dreimal so grofsen Molekulargewichte der ersteren. Analysenrein wurden folgende Salze dargestellt: Zinksalz, $C_{30}H_{39}N_9O_{15}Zn$; Barytsalz, $C_{30}H_{39}N_9O_{15}Ba$ (seine Lsgg. reagieren wie die des fleischsauren Baryts stark alk.); Silbersalz, $C_{30}H_{39}N_9O_{15}Ag_2 + 2H_2O$.

III. *Über Orylsäure*, ein Spaltungsprod. des Milchcarniferrins. Durch Zers. des aus Molken vom Ref. zuerst dargestellten Carniferrins in analoger Weise wie bei der Gewinnung der Fleischs. aus Carniferrin aus Fleischextrakt erhält man eine S., die *Orylsäure*, von der Zus. $C_{18}H_{28}N_4O_8$, welche der Fleischs. sehr ähnlich ist. Sie ist zweibasisch, reagiert auf Pflanzenfarbstoffe sauer und treibt aus Carbonaten Kohlens. aus. Beim längeren Stehen der trockenen S., sowie beim Erhitzen derselben auf 100° wird sie allmählich unl. Analysiert wurden die Salze: Zinksalz, $C_{18}H_{26}N_4O_8Zn$, und das Silbersalz, $C_{18}H_{26}N_4O_8Ag_2 + 3H_2O$. Die S. wird durch Ammonsulfat ausgesalzen, durch Sublimat, Pikrins., Phosphorwolframs. gefällt, nicht durch Bleiessig, Ferrocyankalium und Essigs. Sie giebt Biuret- und MILLON's Rk. Durch Erhitzen der S. mit 15%ig. Salzs. bei 130° wird sie gespalten, hierbei entsteht Leucin.

Der Umstand, dafs das Nucleon der Kuhmilch eine andere, wenn auch ähnliche S., wie das Nucleon der Muskeln bei der Zers. mit Barythydrat liefert, u. dafs beide Nucleone Eisenverbb., Carniferrine, von derselben Zus. geben, zeigt, dafs die Nucleone eine Körperklasse sind, die analoge Spaltungsprodd. liefern. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 248—64. 5/9. [11/6.] Leipzig. Chem. Lab. d. physiol. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

E. Leidié, *Untersuchungen über die Eiweifskörper der eiterigen Urine (Pyin u. Mucin).* Zur Feststellung der Ggw. von Eiter im Urin werden Rkk. angestellt, welche auf den Eigenschaften zweier Substanzen, Pyin und Mucin, begründet sind. Vf. schliefst aus seinen Unterss., dafs diese beiden Prodd. weder im Eiterserum, noch in den Eiterkügelchen existieren. Das, was man bisher *Pyin* genannt hat, ist ein Alkalialbumin. Das *Mucin der eiterigen Harne*, welche der Ammoniakgärung unterworfen worden waren, ist ein Nucleoalbuminoïd oder Nucleoalbumin. Was man als *Mucin der sauren Urine* bis jetzt bezeichnete, ist ein Gemenge, in welchem ein Globulin vorherrschend ist, welches unter dem Einflufs des Säuregehaltes des Urins gefällt worden ist.

Das *Nucleïn der eiterigen Harne* wurde etwas eingehender untersucht, um es mit dem von MIESCHER, KOSSEL und HOPPE-SEYLER auf einem anderen Wege aus dem

Eiter isolierten Nucleïn zu vergleichen. Die Leukocyten wurden 24 St... Lsg. von 20 g NaCl und 50 g $(NH_4)_2CO_3$ pro Liter in Berührung ... filtrierte Lsg. mit Eg. angesäuert und der erhaltene Nd. gesammelt. ... Phosphorbestimmung erhaltenen Resultate deuten darauf hin, dafs auf ... ein definiertes Nucleoalbumin nicht gewonnen worden war, sondern dafs ... von Alkalialbumin und Nucleoalbumin entstanden war. Durch Beh... 1%iger Sodalsg. wurde das Alkalialbumin gelöst. Die dann erhaltene ... weifses, amorphes Prod. mit den Eigenschaften der Nucleoalbuminoïde. ... hitzen auf 100° wurde die M. gelb und pulverförmig. Die Analysen ... Mittelwerte: 1,9775% P, 14,8400% N u. 1,1280% S. Zur Identifizierung ... der bekannten Nucleïne reichte das Material nicht aus. (J. Pharm. Chi... 97—103. 1/8. 150—55. 15/8.)

Erwin Voit, *Über die unterste Grenze des Stickstoffgleichgewichts.* ... sich gegen die Angriffe J. Munk's (**96.** I. 719. 968). Um diejenige Ei... festzustellen, mit welcher die unterste Grenze des Stickstoffgleichgewichts ... wird, darf nicht die gesamte Stickstoffausscheidung des Tages herangezogen ... sondern nur derjenige Bruchteil derselben, welcher sich auf das vom Körper ... u. abgegebene Eiweifs bezieht. Deshalb habe Vf. seinem Versuchshunde eine ... schliefslich aus Eiweifs bestehende Nahrung, ausgewaschenes Muskelfleisch, ... damit der abgegebene Stickstoff nur auf Eiweifs zu beziehen wäre. Fe... Munk eingewendet, dafs der Kotstickstoff nur zum Teil als umgesetzter ... anzusehen sei, zum Teil aus unresorbierten Nahrungsbestandteilen stamme. ... dies aber für die Berechnung des Eiweifsverlustes ohne Bedeutung, da es gl... sei, ob das Eiweifs vor oder nach seiner Resorption verloren ginge. Übrig... anzunehmen, dafs der Kotstickstoff bei Verfütterung von einer nur aus Ei... stehenden Nahrung nicht aus unresorbierter Nahrung stamme, da der Stick... des Eiweifskotes übereinstimme mit dem des Hungerkotes.

Ferner wendet sich Vf. gegen das Resultat eines Vers. Munk's (**96.** I. 9... bei reichlicher Verfütterung von Kohlehydraten die Stickstoffausscheidung ... als die beim Hunger ist, dafs somit der Eiweifsverbrauch beträchtlich unter ... des typischen Hungerminimums herabsinken kann. Die Stickstoffausscheid... Hungertieres Munk's sei eine ausnahmsweise hohe, der Hungereiweifszerfall ... aufsergewöhnlich grofser, so dafs er nicht zum Vergleich mit dem Eiweifs... herangezogen werden könne. Auch könne bei dem Munk'schen Versuche ... Eiweifsminimum, sondern nur das Stickstoffminimum berechnet werden, da ... weifsgehalt des verwendeten Reises unbekannt sei. (Z. Biolog. **33.** 332—51. Mü... Inst. der tierärztl. Hochsch.) Siegfr...

W. Camerer, *Der Nahrungsbedarf von Kindern verschiedenen Lebensalters. Entgegnung an die Herren Klas Sondén und Robert Tigerstedt.* Entgegen de... sultaten Sondén's und Tigerstedt's (**96.** I. 261), dafs das Lebensalter und ... besonders die Zeit des Wachstums an und für sich einen sehr bedeutenden ... auf die Gröfse des Stoffwechsels ausübe, behauptet Vf., dafs die Momente, ... auf die Gröfse des Stoffwechsels Einflufs haben, beim Kinde und Erwachsenen ... selben seien, und zwar: die Gröfse der Körperoberfläche, der Muskelthätigkeit ... der Verdauung. Nach den Versuchsergebnissen Sondén's und Tigerstedt's ... die Werte für Kohlens., die pro Stunde u. Quadratmeter Körperoberfläche ... wird, beim Knaben vöm 8. bis 14., ja fast bis zum 17. Lebensjahre konstant, ... könne Lebensalter und Zeit des Wachstums an und für sich keinen Einflufs auf ... Stoffwechsel ausüben. Von der Gröfse der Körperoberfläche hängt die Gröfse ... Oxydationsvorgänge und deshalb auch die Gröfse der Nahrungszufuhr in erster ... ab. Die Faktoren, welche eine Verschiedenheit der Stoffwechselvorgänge der Ki...

und Erwachsenen bedingen, sind nicht Eigentümlichkeiten des jugendlichen, sondern des kleinen Körpers. (Z. Biolog. **33**. 320—32.) SIEGFRIED.

C. A. Pekelharing, *Über eine neue Bereitungsweise des Pepsins.* Durch Dialyse künstlichen Magensaftes entsteht eine Ausscheidung, die bei fortgesetzter Dialyse in Lsg. geht, auf Zusatz von sehr wenig Salzs. wieder entsteht. Dieser Nd. ist ein sehr wirksames Pepsin, welches in Salzsäure von wenigstens 0,1°/₀ und in durch Dialyse möglichst salzarm u. säurearm gemachtem Magensafte l. ist, swl. dagegen in 0,02°/₀ig. Salzsäure. Diese Substanz fand der Vf. im künstlichen Magensafte aus der Magenschleimhaut des Schweines, des Hundes, des Kalbes und in Handelspepsinen. Zur Darst. dieses Pepsins wurden die Fundusschleimhäute von 10 Schweinemagen zerhackt und mit 6 l 0,5°/₀ig. Salzs. 5 Tage lang bei 37° digeriert. Die durch dicke Filter abgesaugte klare Fl. wurde in Pergamentpapierschläuchen 24 Stunden gegen fließendes W. dialysiert, der entstandene Nd. abzentrifugiert und eine Stunde mit 30—40 ccm 0,2°/₀ig. Salzs. bei 37° digeriert. Die filtrierte, klare, gelbliche Lösung wurde 15—20 Stdn. dialysiert, der Nd. abfiltriert, in 0,2°/₀ig. Salzs. gel., wieder 15 bis 20 Stdn. dialysiert, der Nd. abfiltriert, mit W. gewaschen, zwischen Filterpapier ausgepreßt u. über Schwefels. getrocknet. Von diesem so dargestellten Pepsin läßt sich noch eine weitere Menge aus der ursprünglichen, dialysierten Verdauungsflüssigkeit gewinnen, indem man in der Fl. durch basisches Bleiacetat u. Ammoniak einen voluminösen Nd. ausfällt, diesen filtriert und mit einer gesättigten Oxalsäurelsg. versetzt. Durch Filtrieren erhält man eine gelbbraune Fl., aus der durch Dialysieren ein Nd., der dieselben Eigenschaften, wie der aus der ursprünglichen Fl. durch Dialyse erhaltene besitzt.

Dieses Pepsin ist durch Dialyse frisch gefällt, ll. in W., leichter in verd. Kochsalzlsg., getrocknet nur noch in letzterer. Es enthält ca. 1°/₀ Phosphor, giebt die Eiweißrkk. Durch A. wird die Wirksamkeit des Pepsins zerstört. Durch Kochen der sauren Lsg. wird ein Nucleoproteïd abgespalten u. ausgefällt, welches mit Natronlauge und Bleiacetat Schwefelblei liefert, MILLON's, die Xanthoproteïn- u. die Biuretrk. giebt und Phosphor (ca. 0,3°/₀) enthält. Außer diesem Nucleoproteïd wird aus dem Pepsin eine Albumose beim Erhitzen abgespalten. — Ob der durch Dialyse dargestellte Nd. Pepsin selbst ist oder solches nur enthält, ist noch nicht sicher zu entscheiden. Der Vf. glaubt das letztere, vor allem, weil die Ausscheidung des Nucleoproteïdes aus den sauren Lsgg. bei derselben Temperatur stattfindet, bei welcher die Verdauungskraft der Lsg. zerstört wird.

Sowohl das nach dem geschilderten Verf. bereitete Pepsin, als auch Handelspepsine hatten die Eigenschaft, Milch bei neutraler Rk. gerinnen zu machen. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 232—44. 5/9. [3/6.] Utrecht.) SIEGFRIED.

J. Jablonsky, *Beitrag zur Physiologie und Pharmakologie der Pankreasdrüse. Dritte Mitteilung. Das Verhalten der Pankreasdrüse bei Brot- und Milchdiät.* In einer früheren Mitteilung (**93**. II. 381) hat VASSILIEW nachgewiesen, daß die Menge der Fermente des Pankreassaftes von der Art der Nahrung abhängt. So ist nach andauernder Fleischnahrung der Pankreassaft reich an Trypsin und arm an den anderen beiden Fermenten. Vf. hat bei Hunden die Zus. des Pankreassaftes nach langandauernder Milch- und Brotdiät untersucht. Die Fähigkeit des Saftes, koaguliertes Eiweiß zu verdauen, nahm fortwährend ab und verschwand schließlich ganz. Hingegen war die diastatische Wirkung sehr vermehrt. Während mit dem vermehrten diastatischen Vermögen ein größerer Gehalt des pankreatischen Saftes an festen Bestandteilen parallel ging, war ein gleicher Parallelismus zwischen der Menge des Trypsins und derjenigen der festen Bestandteile nicht zu beobachten. Durch Erwärmen des Pankreassaftes auf Körpertemperatur während mehrerer Stunden und

Tage wurde die eiweifsverdauende Kraft desselben vermehrt, die Stärke verzuckernde verringert.

Als 24-stündige Menge des Pankreassaftes wurde pro Kilogramm Hund 21,3 bis 24 ccm gefunden. Der täglich sezernierte Pankreassaft eines 17 kg schweren Hundes enthielt: 1,168 g Stickstoff, 10,665 g festen Rückstandes, 7,737 g organischer Substanz, 3,167 g unorganischer Salze, 8,599 g durch A. fällbare und 8,048 g durch Essigsäure fällbare Eiweifskörper. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **4.** 377—92. Petersburg. Physiol. Labor. d. k. Inst. f. exper. Medizin.) SIEGFRIED.

N. V. Riazantseff, *Die Arbeit der Verdauung und die Stickstoffausscheidung im Harne.* Die Verss. des Vf.'s wurden angestellt, um zur Lsg. der Frage, aus welchen Ursachen sehr bald nach der Nahrungsaufnahme der Harnstickstoff vermehrt ist, beizutragen, zu entscheiden, ob diese Vermehrung durch die Verdauungsarbeit bedingt ist oder nicht. Zunächst wurde der Stickstoffgehalt des Harnes eines ösophagotomierten Magenfistelhundes untersucht, bei dem die Abscheidung der Verdauungssäfte durch Verfütterung von Fleisch, welches nicht in den Magen gelangte, sondern durch die Ösophagusfistel ausgeschieden wurde, angeregt wurde. Thatsächlich fand auch unter diesen Umständen, namentlich wenn durch Einführung schwach angesäuerten W. in den Magen die Thätigkeit der Verdauungsdrüsen in erhöhtem Maſse angeregt wurde, eine vermehrte Stickstoffausscheidung statt. War die Ansicht des Vf.'s, daſs diese Vermehrung eine Folge der Drüsenthätigkeit und nicht durch eingeführte Nahrung bedingt sei, richtig, so muſste in den Magen gebrachte Nahrung keinen gröſseren Stickstoffzuwachs im Harne verursachen, als die scheinbare Ernährung, vorausgesetzt, daſs die Nahrung selbst keine Steigerung der Drüsenthätigkeit bedingte. Im Laboratorium von PAVLOFF war nun die Beobachtung gemacht worden, daſs Eiereiweiſs dann die Absonderung des Magensaftes nicht vermehrt, wenn es in den Magen des Tieres gebracht wird, ohne daſs dieses es bemerkt. Die Verss. zeigen, daſs auf diese Weise eingeführtes Eiereiweiſs thatsächlich keine gröſsere Stickstoffausscheidung veranlaſst, als die Scheinernährung. Ferner war festgestellt, daſs die Intensität der Absonderung des Magensaftes abhängt von der Art des Nahrungsmittels; Brot bewirkt eine viel gröſsere Absonderung als Milch. Es zeigte sich nun, daſs in den Magen eingeführtes Brot auch eine wesentlich gröſsere Vermehrung des Harnstickstoffes zur Folge hatte, als eingeführte Milch. Somit ist die gleich nach einer Mahlzeit stets zu beobachtende Erhöhung des Harnstickstoffes auf die Thätigkeit der Drüsen zurückzuführen. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **4.** 393—414. Petersburg. Physiolog. Sektion d. k. Inst. f. exper. Medizin.) SIEGFRIED.

Louis Schnyder, *Muskelkraft und Gaswechsel.* Die Untersuchung, bei welcher Arbeiter im Tretrade arbeiteten, bestätigt zunächst die Ergebnisse der Verss. GRUBER's (**92.** II. 536), daſs Übung die Vermehrung des Stoffumsatzes, welche durch Muskelarbeit bedingt ist, herabsetzt. Dieselbe Wirkung wie die Übung hatte ferner die Stärkung bei Rekonvaleszenten, indem die gleiche Arbeit eine wesentlich höhere Kohlensäureausscheidung im Anfange der Rekonvaleszenz als bei fortgeschrittener zur Folge hatte. Deshalb bedingt nicht die Gröſse der Leistung, sondern die der Anstrengung den Stoffumsatz. (Z. Biolog. **33.** 289—319. Bern. Physiol. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

A. Wicke und **H. Weiske**, *Versuche über den Einfluſs steigender Fettbeigaben auf den Stickstoffumsatz und Ansatz im tierischen Organismus. (Dritte Versuchsreihe.)* In Fortführung früherer Unterss. (**95.** II. 835; **96.** II. 390) sollte festgestellt werden, wie sich beim Herbivoren steigende Beigaben von Fett zu ein u. demselben Futter mit reichlichem Eiweiſs-, aber mäſsigem Fettgehalte bezüglich der eiweiſssparenden Wirkung und des Stickstoffansatzes im Körper verhalten. Die Verss. an

den schon früher benutzten Hammeln zeigen, daſs ein steigender Zusatz von Fett zur Nahrung, welche eiweiſsreich, aber arm an stickstofffreien Stoffen ist, und bei welcher nur ganz geringer Stickstoffansatz oder sogar Stickstoffabgabe stattfindet, den Eiweiſszerfall im Körper vermindert u. schlieſslich einen beträchtlichen Fleischansatz bewirkt. Wird ein Maximum der Fettbeigabe überschritten, so steigt der Stickstoffumsatz wieder, und der Eiweiſszerfall im Körper kann die Höhe von der Fettbeigabe überschreiten. Auch diese Verss. zeigen, wie die früheren, daſs die Beigabe von Fett nicht wie die von Kohlehydraten auf die Verdauung u. Resorption der Eiweiſsstoffe einen bemerkenswerten Einfluſs hat. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 265—77. 5/9. [16/6.] Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

Werner Rosenthal, *Versuche über die Verteilung des Broms im Tierkörper nach Eingabe von Bromverbindungen.* Es sollte geprüft werden, ob einverleibtes Brom in irgend einer Drüse, besonders, ob wie das Jod in der Thyreoidea, aufgespeichert würde. Über die Verteilung des Broms im tierischen Körper nach Eingabe von Bromverbb. sind bisher Verss. von NENCKI u. SCHOUMOW-SIMANOWSKY (**95**. I. 227) angestellt worden. — Zur Bestimmung des Broms in den Organen diente folgendes Verf.: Die Alkali-Salpeterschmelze wurde in W. gel., mit Salpeters. angesäuert, die Halogene wurden durch Silbernitrat gefällt. Das abfiltrierte und ausgewaschene Halogensilber wurde mit Zinkstaub u. Schwefels. behandelt, aus der filtrierten Fl. wurde im kalibrierten Röhrchen mit Schwefelkohlenstoff unter tropfenweisem Zusatz von Chlorwasser zunächst etwa vorhandenes Jod u. darauf das Brom abgeschüttelt. Die Proben wurden stets mit genau 1 ccm Schwefelkohlenstoff ausgeschieden; die Menge des Broms wurde im Vergleich mit dem aus verd. Bromkaliumlsgg. von bekanntem Gehalte erhaltenen Brom geschätzt; aus 0,2 mg Bromkalium, in 10 ccm W. gel., lieſs sich im Schwefelkohlenstoff eine gerade noch erkennbare Bräunung erzielen.

Je zwei Hunden verfütterte Vf. äquivalente Brommengen als Bromkalium und als PAAL'sches Bromwasserstoffpepton, u. zwar einmal 1,6 g Br in einmaliger Dosis u. das andere Mal 3,61 g in sechs Tagesdosen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Bromkalium und Bromwasserstoffpepton ergab sich nicht. In den Schilddrüsen lieſs sich ebenso wie in normalen Brom nachweisen, jedoch konnte eine Ansammlung von Brom in der Schilddrüse nicht konstatiert werden. Da die Tiere während lebhafter Bromausscheidung getötet wurden, waren die Nieren sehr bromhaltig; auch die Leber war entgegen den Befunden NENCKI's u. SCHOUMOW-SIMANOWSKY's sehr bromreich. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 227—32. 5/9. [1/6.] Freiburg. Chem. Inst. d. med. Fakultät.) SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Georg Frank, *Bemerkungen über die Systeme, städtische Abwässer zu klären, und Vorschläge zu einem neuen Verfahren, Kanalwasser durch Torf zu klären.* Nach einer Besprechung des Rieselverfahrens und der mechanisch-chem. Klärmethoden für Abwässer kommt Vf. auf den Torf als Klär- u. Reinigungsmittel zu sprechen. Die bisherige Verwendung desselben ist daran gescheitert, daſs er schlecht filtriert, weil er zwischen seinen Fasern Luft enthält, und diese ihn auf dem W. schwimmen läſst. Vertreibt man die Luft aus den Poren, so macht man den Torf zu einem vorzüglichen Filtriermaterial. Bakteriologische Verss. ergaben, daſs ein groſser Teil der auf ein solches Torffilter aufgebrachten Keime zurückgehalten wird. Analog den Vorgängen bei der Sandfiltration zeigte sich auch bei der Torffiltration, daſs die Menge der im Ablaufw. mitgeführten Keime abhängig ist von der Menge der Keime im Zulaufw., dann vom Grade der Verschleimung des Torfes u. von der Geschwindigkeit,

mit der das W. den Torf passiert. Im größeren Maſsstabe eingerichtete Filter, bei denen die Torfschicht auf einer Kiesschicht sich befand und 6—10 cm hoch war, erwiesen die Möglichkeit, städtische Abwässer durch Torf zu klären. Die Filtrationsfähigkeit des Torfes war beständig genug, um einen gleichmäſsigen Betrieb auch während längerer Zeit zu ermöglichen. Die auf dem Torf zurückbleibende Schlammmasse war reich an N, P_2O_5 und Kali u. besitzt einen hervorragenden Wert als Düngemittel. Das Filtrat ging nicht mehr in stinkende Fäulnis über. (Der Torf hat nur den Nachteil, daſs er sich leicht mit fäulnisfähigen Substanzen übersättigt, dann eine Brutstätte für Bakterien wird und so seine Leistungsfähigkeit einbüſst. Übrigens besitzen wir bereits in dem DEGENER'schen Verf. ein bequemes Mittel, Abw. durch entlüfteten u. stets neu hinzugeführten Torf zu klären.) (Hyg. Rundsch. **6**. Nr. 8. Sep. v. Vf. Wiesbaden.) PROSKAUER.

B. A. van Ketel, *Einige bakteriologische Luftuntersuchungen.* Es handelte sich für Vf. speziell darum, festzustellen, ob in den Räumen einer Verbandstofffabrik durch den Aufenthalt der Arbeiter der Reichtum der Luft an Bakterien erhöht und ob andererseits durch Anwendung desinfizierender Mittel die Luft von Keimen gereinigt werden könnte. Es zeigte sich, daſs durch den Aufenthalt der Arbeiter die Luft reicher an lebenden Bakterien wurde, deren Zahl sich annähernd verdoppelte bis vervierfachte. Durch Zerstäuben von Carbol wurde nur eine geringe Verminderung der Bakterien bewirkt, eine sehr beträchtliche dagegen durch Erzeugung von Formaldehyddämpfen. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 271—83. September. Amsterdam.) MUHLERT.

Max Rubner, *Apparat zur Demonstration der Luftdurchgängigkeit von Kleidungsstoffen.* Die Kleidungsstoffe sind in Kapseln von gleicher Gröſse eingeschlossen, von denen aus einmal eine Verbindungsröhre zu einem gemeinschaftlichen Gaszuleitungsrohr, alsdann auch Gummiverbb. zu Gasbrennern führen. Der in einer Abbildung wiedergegebene App. enthält vier solcher Kapseln mit Röhren. Die wesentlichen Teile sind die Kapseln und die Brenner. Der Deckel der ersteren ist mittels Gewinde aufschraubbar. Das Lumen der Kapsel hat auf etwa $^3/_4$ cm vom Boden eine Hervorragung; bis zu dieser Ebene tritt auch die Zuleitung des Gases vor. Der zum Experiment dienende Stoff lagert auf der Hervorragung und deren Gaseintrittsrohr; damit letzteres aber durch den Stoff nicht geschlossen werden kann, besitzt es zugleich seitliche Öffnungen. Auf dem Rand, auf dem der Stoff liegt, wird ein genau eingepaſster Metallring aufgeschraubt, der durch den Deckel fest auf den Stoff angedrückt wird. Auf diese Weise kann das Leuchtgas nur den Stoff passieren, um zum Brenner zu gelangen. Die Brenner haben gleiche Querschnitte. Die Experimente, die sich an dem App. demonstrieren lassen, sind folgende: 1. Die Luftdurchgängigkeit bei verschieden dicker Lage, sowie 2. bei gleicher Stoffdicke, aber ungleicher Webeweise. Der Querschnitt der Kapsel muſs zumeist für diese beiden Verss. verschieden groſs gewählt werden. (Arch. Hyg. **27**. 41—43. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Sphärometer mit variierbarer Belastung.* Die Messung der Dicke der Gewebe, welche eine so ausnehmend wichtige Bedeutung für die Beurteilung von Stoffen, die zur menschlichen Bekleidung verwendet werden, besitzt, hat Vf. bisher durch Auflage von Korkstücken, an denen ein vertikales Stäbchen mit einer horizontal stehenden Nadel befestigt war, bewerkstelligt. Die horizontal stehende Nadel befand sich vor einem Maſsstab, u. der Stand der Nadel wurde mittels Kathetometer festgestellt. Die Stoffe gelangten in 1—16-facher Lage zur Messung. Das Verf. ist genau, macht aber eine gröſsere Menge des Gewebes notwendig. Daher hat Vf. einen Apparat, „Sphärometer", konstruiert, der die Kathetometerablösung überflüssig macht und die Mikrometerschraube verwendet. Mittels des Sphärometers können zugleich die Dickenmessungen bei verschiedener Belastung ausgeführt werden. Das Instrument eignet sich

speziell zur Prüfung der elastischen Eigenschaften der Kleidungsstoffe, so z. B. der Komprimierbarkeit unter verschiedenen Bedingungen. Die gemessene Dicke soll weiter zur Ableitung von D. und Porenvolum der Stoffe dienen. (Arch. Hyg. **27**. 44—48. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Apparat zur Demonstration der Komprimierbarkeit der menschlichen Bekleidungsstoffe.* Während das Sphärometer (s. vorst. Referat) für wissenschaftliche Messungen geeignet ist, hat Vf. auch noch einen für Vorlesungsdemonstrationen bestimmten App. konstruiert. Der letztere besteht aus einem Bügel aus Metall, welcher rechts mit einer Rolle und einem an einem Halbkreise beweglichen Zeiger versehen ist, links eine zweite Rolle trägt, über welche eine mit dem Zeiger in Verb. stehende Schnur läuft, welche wieder eine zur Erzeugung der Kompression dienende, $^1/_2$ cm dicke Messingplatte trägt. Die Stoffe, die zu messen sind, werden auf einen Stift gelegt. Legt man auf die über der Messingplatte befindlichen Schale Gewichte, so werden die Stoffe komprimiert, wobei der Stift, auf dem die Gewebe aufgesteckt sind, in das Innere eines die Messingplatte und die Gewichtsschale verbindenden Röhrchens tritt. Die Senkung der Schale ist an den Schwankungen des Zeigers abzulesen. Das Instrument besitzt zugleich ein Gefäfs, um die Demonstration bei Ggw. von W. ausführen zu können. (Arch. Hyg. **27**. 49—50. Hygien. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Die Komprimierbarkeit der Kleidungsstoffe im trockenen Zustande und bei Gegenwart von Feuchtigkeit.* Unter Komprimierbarkeit der Gewebe versteht Vf. den Ausdruck, auf wie viele Prozente seines ursprünglichen Volums ein Kleidungsstoff durch eine aufgelegte Last zusammengedrückt wird. Der Begriff „Weichheit der Stoffe" deckt sich nicht ganz mit demjenigen der Komprimierbarkeit. Letztere ist eine höchst ungleiche u. nicht von der Art der Grundsubstanz, sondern von der Verarbeitung abhängig. In Tabellen finden sich neben den DD. die absol. u. relativen Werte für die in trockenem und feuchtem Zustande gemessenen Gewebe zusammengestellt. Der Ausfall der Verss. macht es wahrscheinlich, dafs hinsichtlich des Widerstandes gegen die Kompression Wolle weicher als Seide, und diese wieder weicher als Baumwolle ist. Unter allen Umständen ergab sich auch hier wieder, dafs in erster Linie die Verarbeitungsweise der Grundsubstanz den bestimmenden Einflufs auf Elastizität u. Weichheit der Gewebe ausübt, während die spezifische Wirkung des Grundstoffes entschieden in zweiter Linie steht. Für die Beurteilung der „Weichheit" eines Stoffes kommt neben der Komprimierbarkeit auch die absolute Dicke der Gewebe in Betracht.

Die Feuchtigkeit übt unzweifelhaft einen Einflufs auf die Komprimierbarkeit der Gewebe aus. In der Mehrzahl der Fälle sind die Gewebe im benetzten Zustande weniger dick, als im trockenen, sie büfsen an Komprimierbarkeit ein; in manchen Fällen ist die Einbufse eine sehr erhebliche, in anderen nur eine geringe von einigen Prozenten, die bei allen Belastungsverhältnissen gleich bleibt. Seide hingegen zeigt sich in keiner Verarbeitung feucht komprimierbarer, wie trocken. Die Befeuchtung bewirkt ferner bei manchen Stoffen eine deutliche und erhebliche Zunahme an Dicke, bei anderen hinwiederum keinen Verlust an Dickenzuwachs bei verschiedener Belastung. Das W. hat spezifische Eigentümlichkeiten mit Bezug auf die elastischen Eigenschaften der Kleidungsstoffe, sowie in Bezug auf die Dickenzunahme, die man als eine Art Quellung bezeichnen könnte. Diese Änderungen ruft schon das hygroskopische W. hervor. Vf. zieht daraus noch weitere Schlüsse auf das Wärmeleitungsvermögen der Kleidungsstoffe. (Arch. Hyg. **27**. 51—68. Hyg. Inst. Berlin.) PROSK.

Max Rubner, *Zur Bilanz unserer Wärmeökonomie.* Alle bisherigen Unterss. über Wärmeökonomie vermochten über eine Schwierigkeit nicht hinwegzukommen, nämlich über die Trennung des gröfsten Wärmeverlustes des Menschen in den durch

Strahlung und den durch Leitung verlorenen Anteil. Leitung und Strahlung waren nur ihrer Summe nach als Wärmeverlust bekannt. Da man nach den Unterss. des Vf.'s die Temperaturen an der äufseren Oberfläche der Kleidung kennt u. auch das absolute Strahlungsvermögen der Kleidungstoffe jetzt näher festgestellt worden ist, so vermag man auf Grund dieser Angaben die Menge der Strahlung zu berechnen. Vf. stellt nach dieser Richtung hin seine Berechnungen über die Billanz unserer Wärmeökonomie an. (Arch. Hyg. **27**. 69—77. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Über einige wichtige physikalische Eigenschaften der Kreppstoffe.* Die Unterss. erstrecken sich auf Dicke, Flächengewicht, D., das Wärmeleitungsvermögen bei verschiedenen DD. der Stoffe, auf den Wärmedurchgang und die Beziehungen zur Feuchtigkeit. Die Kreppstoffe sind diesen Unterss. zufolge die leichtesten Stoffe, die zu Bekleidungszwecken dienen. Die einzelnen Gewebe verschiedener Grundsubstanz unterscheiden sich in dieser Hinsicht nicht erheblich. Dem hohen Luftgehalt entspricht auch die hohe Komprimierbarkeit, die ihrerseits im Zusammenhang mit der nicht unerheblichen Dicke der Stoffe denselben die Eigenschaften hoher Weichheit verleiht. Die Fadenordnung im Krepp erleichtert den Wärmedurchgang, weil viele direkte Verbb. zwischen den wärmeabgebenden Flächen geschaffen sind; praktisch wird dieser Nachteil wieder ausgeglichen durch den höheren Luftgehalt der Kreppstoffe gegenüber den Trikotgeweben verschiedener Grundsubstanz. In ihrem Wärmedurchgangsvermögen reihen sich die Kreppe zwischen Wollflanell und Wolltrikot, einige überschreiten die Wärmehaltung der Baumwolltrikot nur unerheblich. Die minimalste Wasserkapazität ist bei den Baumwoll- und Seidengeweben etwas gröfser, als bei den verwandten Trikotstoffen. Die Einlagerung von Wasser bedingt wegen Faltenbildung der Stoffe ein sofortiges Anwachsen des Wärmeverlustes auf mehr, als bei den Flanellen und Trikotgeweben der Verlust wächst. Der Wechsel, welcher im Wärmeleitungsvermögen zwischen trockenen und feuchten Geweben besteht, stellt Woll- und Seidenkrepp sehr nahe JÄGER'schem Wollfabrikat, während die Baumwolle wegen ihres ungemein grofsen Vermögens, W. aufzusaugen, etwas nachsteht. Die Luftdurchgängigkeit der Kreppgewebe, auf die Vf. noch a. O. zu sprechen kommen wird, ist eine aufserordentlich grofse und steht im Verhältnis zu dem hohen Luftgehalte im allgemeinen. (Arch. Hyg. **27**. 78—101. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Notiz über die hygienische Bedeutung von Sammtstoffen.* Die beiden untersuchten Proben, Baumwoll- und Seidensammt, gehörten zu den lockeren Geweben, indem ihre D. 0,133—0,194, der Luftgehalt zwischen 85—90% lag. Die Komprimierbarkeit vom Baumwollsammt war gröfser, als für Baumwolltrikot, kleiner, als für Baumwollkrepp, der Seidensammt bot aber mehr Widerstand, als glattgewebte Seide. Das Leitungsvermögen des Seidensammtes (für seine natürliche D. berechnet) ist fast ebenso grofs, wie Winterkammgarn (Wolle) oder Kachemir, dasjenige des Baumwollsammtes etwa wie Baumwolltrikot und schlechter als Leinentrikot. Der Wärmedurchgang beim Seidensammt kommt demjenigen von Wolltrikot, beim Baumwollsammt dem Baumwolltrikot nahe. Hinsichtlich der minimalsten Wasseraufnahme stellen sich die Sammtstoffe in die Reihe mit den Trikotstoffen; sie sind weniger wasserführend, als die Kreppstoffe. (Arch. Hyg. **27**. 102—4. Hygien. Instit. Berlin.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Weinschenk, *Vergleichende Studien über die dilute Färbung der Mineralien.* Im Gegensatz zu den eigenfarbigen Mineralien, wie z. B. Zinnober, Kupferlasur,

Hornblende etc., versteht man unter dilut gefärbten Mineralien solche, „welche eine von ihrer Eigenfarbe abweichende Färbung aufweisen, welche nicht auf die Beimengung analog zusammengesetzter, eigenfarbiger Verbindungen, also auf isomorphe Mischungen zurückgeführt werden kann, die aber in so feiner und gesetzmäßsiger Verteilung vorhanden ist, daß sie als eine der Substanz des Krystalls zukommende Eigenschaft erscheint und deutliche Beziehungen zu den Symmetrieverhältnissen des Krystalles aufweist". Der Vf. konnte nachweisen, daß der Rauchquarz der Titanformation der Alpen seine Färbung einer Beimengung einer Titanverb. verdankt. Andere Quarze sind durch andere anorganische Pigmente gefärbt. Daß die Rauchquarze bei etwa 250° ihre Farbe verlieren, beweist nicht, daß das Pigment organischer Natur ist (vgl. auch S. 508). Vf. bespricht außer seinen eigenen Unterss. eingehend die auf diesen Gegenstand bezügliche Litteratur und glaubt, als Resultat feststellen zu können, daß „in weitaus der überwiegenden Anzahl der Fälle, wenn nicht in allen, anorganische Verbb. in äußerst geringen Beimengungen als die Ursache dieser diluten Färbung angesehen werden müssen." Wesentlich beteiligt sind bei dieser Färbung Titan, Zirkon, Zinn, die Cermetalle und vielleicht Vanadin. (Z. Anorg. Ch. **12.** 375—92. 10/8. [Juni.] München.) HESSE.

A. Pelikan, *Über den Schichtenbau der Krystalle. (Mit 12 Figg.)* Vf. kommt bei seinen die Litteratur sehr ausführlich berücksichtigenden Darlegungen zu folgenden Ergebnissen: Sehr häufig, wahrscheinlich sogar allgemein, lagert sich bei Krystallen beim Krystallisieren aus gemischten Lsgg. auf krystallographisch verschiedenen Flächen verschiedene Substanz ab. Die sogen. Sanduhrstruktur ist ein spezieller Fall dieser in dem verschiedenen Bau der Flächen und in Löslichkeitsunterschieden beruhenden allgemeinen Eigenschaft, und zwar findet sich dieselbe am häufigsten bei künstlichen Färbungen, d. h. da, wo Krystallsubstanz u. Färbemittel chemisch total verschieden sind. In dieser eigentümlichen Struktur kann man wohl eine vollständige Parallele zu den orientierten Verwachsungen ungleichartiger Mineralien erblicken; der Unterschied ist nur der, daß in letzterem Falle der eine Krystall bereits fertig vorgebildet ist, wenn die Lsg. mit der zweiten Substanz hinzutritt. Sind zwei Stoffe gleichzeitig in Lsg., so kann die Krystallabscheidung in der Weise erfolgen, daß in einem gegebenen Moment auf der Oberfläche des einen Minerals die Abscheidung des zweiten erfolgt und die erste Substanz orientierend auf die zweite wirkt. Wiederholt sich dieser Fall, so erhält man orientierte Einschlüsse. Die beiden Stoffe können aber auch gleichzeitig zur Ausscheidung gelangen und mit einander krystallisieren. „In diesem Falle muß die Verteilung der Molekel der zweiten Substanz in der M. des Krystalls eine regelmäßsige sein, da sich die orientierenden Kräfte der Hauptsubstanz offenbar auf jede Molekel der zweiten erstrecken werden. Es ist also eine orientierte Verwachsung der Moleküle der zweiten Substanz mit dem in Bildung begriffenen Krystalle der ersten." Isomorphe Substanzen können sich mit einander mischen oder einander einfach überwachsen, ohne daß sich eine Auswahl der Flächen in bezug auf die anzulagernde Substanz erkennen läßt. (TSCHERMAK's Mitt. **16.** 1—64. 7/8. Wien.) HAZARD.

H. Baumhauer, *Über den Rathit, ein neues Mineral aus dem Binnenthaler Dolomit.* Das Mineral fügt sich in die Reihe der aus Schwefelblei u. Schwefelarsen bestehenden Mineralien ein und krystallisiert rhombisch. 0,668 099 : 1 : 1,057 891. Zwillings-, resp. Drillingsbildung wurde zwar konstatiert, doch gelang es nicht, die Zwillingsebene zu bestimmen. Manche Krystalle weisen eine sehr feine Streifung auf. Im ganzen wurden beobachtet 1 Pinakoid, 4 Brachydomen u. 20 Makrodomen. Die Analyse ergab:

Pb	S	As	Sb	Fe	Summa	D^{15}.
52,98	23,72	17,24	4,53	0,56	99,03	5,32.

Das Fehlende dürfte dem Antimon zuzurechnen sein. Nach der Zus., der Farbe und dem Glanz steht der Rathit dem Dufrenoysit nahe, ohne daſs aber beide isomorph sind. Man erkennt ersteren an der feinen Streifung u. der Zwillingsbildung, event. durch goniometrische Unters. Das Mineral dekrepitiert beim Erhitzen im offenen Röhrchen ziemlich stark, schmilzt dann leicht und erstarrt mit radialstrahligem Gefüge. Bei stärkerem Erhitzen erhält man gelbes u. rotes Sublimat, sowie schweflige S. Der Rückstand, auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, raucht stark, wird mattschwarz und verliert an Volum. Schlieſslich hinterbleibt eine in h. HNO_3 l., schlackige M. mit kleinen Bleikügelchen. (Z. Krystall. **26**. 593—602. Freiburg i. S.) Hazard.

J. Davison, *Wardit, ein neues basisches Aluminiumhydrophosphat.* Kleine Höhlungen in dem Variscit von Utah erwiesen sich von einem hell- oder bläulich grünen, glasglänzenden, basischen Aluminiumhydrophosphat mit Härte gegen 5 und D. 2,77 ausgekleidet. Die Formel desselben ist $P_2O_5.2Al_2O_3.4H_2O$ oder $Al_2(OH)_3PO_4 + {}^1/_2H_2O$ oder vielleicht $AlNaPO_4.Al(OH)_3.{}^1/_2H_2O$. Vor dem Lötrohr schwillt es, wird weiſs und zeigt die Natriumflamme. Fein gepulvert bleiben in konz. HCl oder HNO_3 etwa 20% ungelöst. Das Residuum ist rein weiſs und in SS. vollkommen unlöslich. Wird das Mineral erst geglüht und dann mit h. SS. behandelt, so sind nur 11% unlöslich:

P_2O_5	FeO	CuO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Al_2O_3 (a. d. Differenz)
34,46	0,76	0,04	2,40	5,98	0,24	17,87	38,25.

(Am. J. Science, Silliman [4.] **2**. 154—55. 14/8.) Hazard.

G. Laube, *Zinnober von Schönbach bei Eger.* Bereits 1546 gedenkt Georg Agricola des bei Schönbach vorkommenden Zinnobers, doch ist der auf denselben gerichtete Bergbau bereits 1563 vollständig erloschen. Vf. beschreibt kurz zwei Handstücke, welche Zinnober in kleinen Drusen oder in weiſsen Gangquarz eingesprengt, bezw. angeflogen enthalten. Das eine beiderseits mit eisenschüssigem Phyllit bedeckte Stück spricht für gangförmiges Auftreten. Nach Zech enthält das Ganggestein 1—1,2% Quecksilber, entsprechend 1,16—1,4% Zinnober. (Tschermak's Mitt. **16**. 96—99. 7/8.) Hazard.

Henri Moissan, *Untersuchung des Diamantsandes von Brasilien.* Durch Absieben von 4500 g des Sandes wurden 1350 g eines fast ganz aus SiO_2 bestehenden Pulvers erhalten. Nach ca. zwölfmaliger Behandlung mit HF und konz. sd. H_2SO_4 wurde ein Rückstand von 2 g gewonnen, welcher mit geschmolzenem Fluorwasserstoffkalium und Kaliumdisulfat behandelt wurde. In dem entstandenen Rückstand waren ausgezackte (durch die Behandlung), durchsichtige Körner, kleine Gold- und Platinblättchen und schwarze Graphitkrystalle enthalten. Letzterer wurde ausgelesen u. durch Überführen in Graphitoxyd charakterisiert. Das übrige wurde mit Methylenjodid behandelt und die schwereren Anteile nochmals der Einw. von Fluorwasserstoffkalium und Kaliumdisulfat und zur Entfernung der Metalle der Einwirkung von Königswasser unterworfen. Es wurden auf diesem Wege schwarze und durchsichtige Stückchen gewonnen, welche ohne Einw. auf polarisiertes Licht waren u. vollständig zu CO_2 verbrannten. — Man findet also in der Natur schwarze oder durchsichtige, mikroskopische Diamanten von hohem D., welche von Graphit begleitet sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 277—78. [3/8.*].) Hesse.

J. R. Rydberg, *Die neuen Grundstoffe des Cleveïtgases.* Der Vf. wendet eine von ihm früher aufgestellte Regel über die Beziehungen zwischen den Hauptserien und den scharfen Serien eines Elementes auf die Spektren des Heliums und des ihm wahrscheinlich beigemengten neuen Elementes an, welches er als Parhelium, Pa, bezeichnet. Zugleich macht der Vf. darauf aufmerksam, daſs Helium, Parhelium

und Argon einen Platz in einer von ihm früher (1886) aufgestellten Anordnung der Elemente finden. Wenn man die Atomgewichte der Elemente mit den Atomgewichten bis 56 auf ganze Zahlen abrundet, bekommt man für die Grundstoffe ungerader Valenz ungerade Zahlen von der Form 4 n—1 und für diejenigen gerader Valenz gerade Zahlen von der Form 4 n:

n	1	2	3	4	5	6	7
Grundstoff	Pa	Li	B	N	F	Na	Al
Atomgewicht	?	7,01	10,9	14,01	19,06	22,995	27,04
4 n—1	3	7	11	15	19	23	27
Grundstoff	He	Be	C	O	A	Mg	Si
Atomgewicht	4,0	9,03	11,97	15,96	19,94	24,3	28,3
4 n	4	8	12	16	20	24	28

n	8	9	10	11	12	13	14
Grundstoff	P	Cl	K	Sc	—	V	Mn
Atomgewicht	30,96	35,37	39,03	43,97	—	51,1	54,8
4 n—1	31	35	39	43	47	51	55
Grundstoff	S	—	Ca	—	Ti	Cr	Fe
Atomgewicht	31,98	—	39,91	—	48,0	52,0	55,88
4 n	32	36	40	44	48	52	56

Gröfsere Abweichungen liegen beim Stickstoff, Beryllium und Scandium vor. Die Lücken bieten in diesen und den folgenden Perioden „einen wohlbedürftigen Platz“ für die Elemente der seltenen Erden. Dafs Argon ein doppelt so grofses Atomgewicht besitzt, als ihm in der Tabelle zugeschrieben wird, wird vom Vf. nicht berücksichtigt. (WIEDEMANN's Ann. **58**. 674—79.) BODLÄNDER.

A. Liversidge, *Über einige neue Mineralvorkommen von Neu-Süd-Wales und anderen Orten*. *Antimonit* von Queensland mit 64,47 % Sb, 26,59 % S, 1,00 % Fe, 3,41 % SiO_2, 2,63 % $BaSO_4$, 1,90 % Verlust. D. 4,43. *Bleihaltiger Apatit* von Broken Hill, kleine, undeutliche Krystalle mit 3,9 % Fluor u. 36,25 % P_2O_5. Da das Mineral mit Bleiglanz durchwachsen war, wurde keine Bestimmung des Blei- u. Kalkgehaltes vorgenommen. *Barklyit* von Two Mile Flat, Mudgee, Neu-Süd-Wales, ein in roten, kleinen Rollstücken auftretendes Mineral von geringerer Härte als 9 u. $D^{18,5}$. 0,3738. Das Mineral ist vielleicht eine Varietät des Korunds oder Spinells und enthält viel Thonerde. *Chrysokoll* von Broken Hill, stalaktitische Aggregate von himmelblauer bis grüner Farbe, Härte 4. *Beryll* von Vegetable Creek, New-England, Neu-Süd-Wales, D. 2,80, Härte 7,5, enthält 67,4 % SiO_2, 18,5 % Al_2O_3, 12,9 % BeO, 0,6 % Fe_2O_3. *Krokoït* von Dundas in Tasmanien, schöne Krystalle, D. 5,92, Härte 2,5, mit 66,86 % PbO, 30,99 % CrO_3, 1,02 % Fe_2O_3, entsprechend der Formel $PbCrO_4$. *Fahlerz* von Wisemanns Creek, Neu-Süd-Wales, derb, mit 33,004 % Cu, 0,630 % Pb, 2,844 % Fe, 3,693 % Zn, 34,620 % Sb, 25,207 % S, 31 Unzen 17 dwts Silber u. 2 Unzen, 13 dwts, 8 grains Gold in der Tonne. Der Vf. berechnet aus der Analyse die Formel $^4/_5$ CuS. $^1/_5$(FeZn)S.Sb_2S_3. (Eine solche Formel entspricht weder dem, was bisher für Fahlerz bekannt ist, noch dem Analysenbefund. Nach dem Schwefelgehalt ist auch hier das Kupfer als Sulfür Cu_2S, nicht als CuS enthalten. Die Analyse ergiebt angenähert die für Fahlerz sehr ungewöhnliche Formel:

$$2\,Sb_2S_3.5\,(Cu_2, Fe, Zn)S;\ Zn + Fe : Cu_2 = 2 : 5.$$

Das Erz ist wahrscheinlich sehr unrein, oder die Analyse sehr unzuverlässig. Ref.) *Ilmenit* von Cloncurry River, Queensland, schwarz mit Spuren von Krystallflächen, enthält 49,85 % TiO_2, 1,01 % SiO_2, 35,70 % FeO und 13,22 % Fe_2O_3. *Zinkhaltiger Bleiglanz* von Broken Hill. Der Vf. sieht das Mineral als homogen an; es enthält 60—61% Blei u. 15,50% Zink. *Tutenmergel* enthält 68,20% $CaCO_3$. *Molybdänglanz*, große Krystalle von Eleanora Mine, Kingsgate bei Glen Innes, Neu-Süd-Wales, D. 4,6, enthält 58,66% Mo, 41,23% S, 0,39% Fe. *Proustit* von United Mine bei Rivertree, mkr. Kryställchen. *Scheelit* von Lady Hopetown Mine, D. 5,3—5,93, Härte 5, derb. *Zinnstein* von Elsmore Mine, Inverell, Neu-Süd-Wales, pyramidal ausgebildete, große Krystalle, Härte 6,5, D. 6,68, mit 94,60% SnO_2, 2% SiO_2, 1,67% Fe_2O_3, 0,25% MnO, 0,06 % WO_3. Eine andere, härtere Probe von D. 6,54 enthält 92,52 % SnO_2, 1,68% SiO_2, 0,98% MnO_2, 3,21% Fe_2O_3, 0,36% WO_3. *Topas* von Shoalhaven Distrikt, kurze Säulen, Härte 7,5, D. 3,56, mit 28,19% SiO_2, 62,66% Al_2O_3, 14,01% F, 1,21% H_2O. (Royal Society of Neu-Süd-Wales; Chem. News **74**. 113—16. 4/9.) BODLÄNDER.

Liberto Fantappiè, *Danburit und andere Mineralien in einigen merkwürdigen Stücken alter Gesteine unter den erratischen Blöcken der Gegend von Cimina.* Krystallographisch-mineralogische Beschreibung von Danburit, Davyn, gelbbraunen Granaten, Magnetit, Titanit (Semelin) und Turmalin. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. 108—13.) FROMM.

C. C. Schneider, *Geologie der Ponzainsel.* Die vulkanische Thätigkeit, der die Insel Ponza ihre Existenz verdankt, lieferte zunächst rhyolithische Tuffe, in welche sich weiter Rhyolith in Form von Stöcken oder Gangstöcken einzwängte. Später, nachdem die Erosion schon stark gewirkt hatte, trat auf Schlünden und Spalten trachytische Asche aus, auf die sich weiterhin am Mte. Guardia eine Trachytdecke lagerte. (TSCHERMAK's Mitt. **16**. 65—95. 7/8.) HAZARD.

E. Ludwig und **A. Smita**, *Chemische Untersuchung des Eisensäuerlings der Falkenhayn-Quelle in Dorna-Watra (Bukowina).* In 10 000 Teilen Wasser, dessen D. 1,000 28 u. Quellentemperatur 10,5° C. (bei 22—27° Lufttemperatur) betrug, waren enthalten in Grammen:

K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	Na_2CO_3	$Ca_3(PO_4)_2$	$CaCO_3$	$SrCO_3$
0,054	0,028	0,043	0,381	0,007	0,343	0,001

$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	Al_2O_3	SiO_2	Li	TiO_2	As_2O_3
0,389	0,660	0,008	0,003	0,488	Spuren		

Organ. Substanz	CO_2 halbgebunden	CO_2 frei	Summe der festen Stoffe
0,283	0,766	10,402	2,405.

Das W. ist dadurch gekennzeichnet, daſs es neben einem groſsen Gehalte an Ferrodicarbonat die anderen festen Bestandteile nur in geringer Menge enthält, und daſs der Gehalt an freier Kohlens. ein mäſsiger ist, was in therapeutischer Hinsicht wohl bemerkenswert erscheint. (Wien. klin. Wchschr. **9**. 770—72. Wien.) PROSK.

G. Merrill, *Der Meteorit von Hamblen County, Tennessee.* Der Stein lieſs schon mit bloſsem Auge metallisches Eisen und Pyroxenkrystalle erkennen. Das Eisen (Zus. 1.) und die Silikate (l. Teil 2., unl. 3.) waren sehr ungleichmäſsig miteinander vermengt. D. 4,32. Die Anwesenheit folgender Gemengteile wurde teils erwiesen, teils durch chemische Rkk. etc. wahrscheinlich gemacht: Nickeleisen, Enstatit, Diallag, Anorthit, Olivin (oder Monticellit), Oldhamit (oder sekundärer Gips), Lawrencit, Troilit,

Schreibersit. Das Gestein gehört systematisch zur Gruppe der Mesosiderite oder ist als ein zu den Pyroxeniten hinneigender Gabbro aufzufassen. Hinsichtlich der Struktur fällt auf, dafs die dem metallischen Eisen benachbarten Partien Kataklasstruktur aufweisen; Vf. glaubt, daraus auf das Eindringen desselben nach der Festwerdung oder wenigstens auf dessen späteres Metallischwerden schliefsen zu dürfen. Zus. des Feldspatgemengteiles 4:

	Fe	Ni	Co	Cu	P	S	Summe
1.	90,92	7,71	0,80	Spur	0,19	0,64	99,66.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	NiO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	S
2.	16,79	8,33	—	4,88	0,39	—	5,19	1,34	—	—	0,46	0,25
3.	31,47	9,25	0,82	6,55	—	0,47	2,24	11,16	0,2	0,12	—	—
4.	42,02	37,77	—	Spur	—	—	16,41	0,96	—	nicht best.	—	—

(Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **2.** 149—53. 14/8.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Th. Omeis, *Neue, speziell für analytische Arbeiten geeignete Filtriergestelle.* Um dem Arbeitenden ein freieres Hantieren als bei den bisher üblichen hohen Filtriergestellen namentlich bei Massenanalysen zu ermöglichen, sind die einfachen Gestelle Fig. 68 u. 69 konstruiert. Sie sind aus 0,5—0,6 cm dickem, nickelplattiertem Eisendraht gefertigt, sind sehr stabil u. federn nicht. Der Fufsring hat ca. 11, der Ring für den Trichter ca. 5 cm Durchmesser. Der obere Ring ist so gestellt, dafs das Trichterrohr die Wand des untergestellten Becherglases berührt. Fig. 69 zeigt den oberen Ring verstellbar. (C. Nahr. Gen. Chem. **2.** 277—78. 9/9. Landwirtsch. Versuchsstation Würzburg.) SCHMITZ-DUMONT.

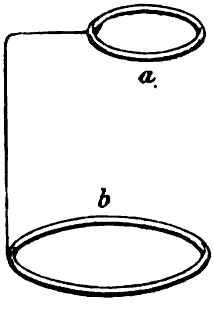


Fig. 68.

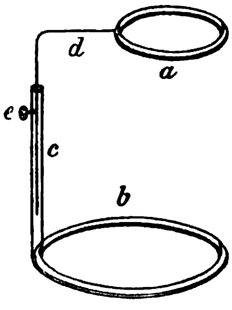


Fig. 69.

E. Riegler, *Zur Wertbestimmung und Titerstellung von Chamäleonlösung.* Zur Titerkontrolle der $KMnO_4$-Lsg. verwendet Vf. nicht die übliche Oxalsäurelsg., welche sich beim Aufbewahren zersetzen kann, sondern eine Lsg. von 9,9654 g krystall. Oxals. und 50 ccm konz. H_2SO_4 zu 1 l mit W. verd. 1 ccm dieser Lsg. entspricht genau 0,005 g $KMnO_4$. Eine solche Oxalsäurelsg. hat sich über ein Jahr gehalten, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. (Z. Anal. Chem. **35.** 522.) HEFELM.

Franz Düring, *Über Schwefelbestimmungen in verschiedenartigen animalischen Substanzen und in Haaren von Tieren verschiedenen Alters.* Vf. hat mit Vorteil die von ASBÓTH (**96.** I. 66) angegebene Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen angewandt u. giebt ihr vor den übrigen den Vorzug. — Schwefel-

bestimmungen in Kaninchenhaaren von Tieren ein u. desselben Wurfes in verschiedenen Altersperioden ergaben ein Ansteigen des Schwefelgehaltes von 4,0% im ersten Lebensmonat auf 4,77 im 18. Monat. Die Haare waren vor der Bestimmung im SOXHLET-Apparat mit Ä. extrahiert, mit STUTZER'scher Verdampffl. behandelt und mit h. W., A. und Ä. gewaschen. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 282—84. 5/9. [24/7.] Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

A. W. Peirce, *Über die gravimetrische Bestimmung des Selens.* (Z. Anorg. Ch. **12**. 409—12. — C. **96**. II. 201.) SCHMITZ-DUMONT.

H. Chr. Geelmuyden, *Ein neues Barytrohr.* Zur CO_2-Bestimmung in der Luft saugt man dieselbe durch PETTENKOFER'sche Röhren, die gemessene Mengen $Ba(OH)_2$-Lsg. enthalten und titriert später einen aliquoten Teil der $Ba(OH)_2$-Lsg. zurück. Da sich bei lange dauernden Verss. durch Verdunstung oder N-Aufnahme aus der Luft das Volum des Barytwassers ändern kann, benutzt Vf. eine graduierte Absorptionsröhre (Fig. 70), welche die Form einer fast horizontal liegenden GAY-LUSSAC'schen Bürette zeigt. Das Volum des Barytwassers kann vor und nach dem Vers. genau gemessen werden. Die Röhren sind 80—100 mm lang und fassen, zur Hälfte gefüllt, 150 ccm Fl. Bei Untersuchung von stark CO_2-haltigen Luftgemischen bringt man zweckmäfsig zwischen der Öffnung und der Biegung der breiten Röhre eine Kugel an, die das Überschäumen des Barytwassers vermeidet. (Z. Anal. Chem. **35**. 516—17. Christiania. Physiol. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

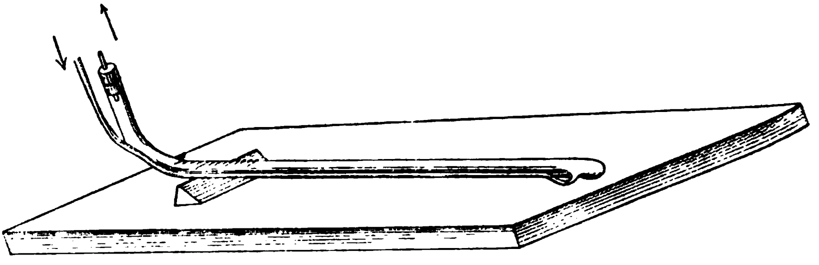


Fig. 70.

R. Fresenius u. **E. Hintz**, *Über die Untersuchung der Thornitrate des Handels und die Trennung von Thorerde und Ceroxyd.* Die ausführliche Arbeit umfafst den wörtlichen Abdruck eines von den Vff. im gerichtlichen Auftrage erstatteten Gutachtens über die Frage, ob das von den Vff. in den Glühkörpern festgestellte Ceroxyd als Verunreinigung der Thorerde, welche nach dem damaligen Stand der Fabrikationsmethode hätte ausgeschieden werden können, anzusehen sei, oder ob vielmehr mit Rücksicht auf den vorgefundenen Prozentsatz anzunehmen sei, dafs das Ceroxyd im Hinblick auf die Verwendung der Lösung zum Imprägnieren von Glühkörpern bei der Thorerde belassen oder gar derselben beigemischt wurde.

Die Prozentzus. der Glühkörper war folgende:

	1	2	3	4	5	6
Thorerde	98,03	97,87	96,42	98,20	98,91	98,23
Ceroxyd	0,61	1,35	2,02	0,84	0,38	0,78
Yttererde	0,24	—	—	—	—	—
Neodymoxyd	—	—	1,00	0,36	Spur	—
Zirkonerde	—	Spur	—	—	—	0,10
Kalk	1,05	0,65	0,44	0,45	0,62	0,77
Magnesia	0,07	0,13	0,12	0,15	0,09	0,12

	7	8	9	10	11
Thorerde	99,06	98,31	98,20	98,98	98,22
Ceroxyd	0,71	1,21	1,34	0,82	0,93
Yttererde	—	—	—	—	—
Neodymoxyd	Spur	—	—	—	0,08
Zirkonerde	Spur	—	—	Spur	—
Kalk	0,20	0,40	0,29	0,15	0,64
Magnesia	0,03	0,08	0,17	0,05	0,13

Diese Glühkörper wurden entnommen in der Zeit von März bis Oktober 1895. Man stellt dieselben technisch in der Weise dar, dafs man das entsprechende Gewebe mit sogen. Fluid tränkt, das Thornitrat u. Ceronitrat enthält. Die getränkten und wieder getrockneten Glühstrümpfe kommen in den Handel u. werden vor dem Gebrauche mit Prefsgas abgebrannt. — Zunächst suchten die Vff., Thornitrate des Handels aus der Zeit vom März bis Oktober 1895 zu erlangen. Thornitrat wird entweder aus norwegischem Thorit und Orangit oder aus Monazit hergestellt. Die Thorite führen bis über 50% Thorerde neben wenigen Prozenten fremder Erden, während der Monazitsand nur ca. 4—5% Thorerde und neben derselben bis zu 50 und sogar über 60% Cerbasen enthält. Reines Thornitrat wird daher leichter aus Thorit und Orangit gewonnen. — Thornitrat, aus Monazitsand im August 1895 von E. Merck im Grofsbetriebe dargestellt, zeigte die Zus. I., zwei Thornitratproben, von de Haën im Juli und März 1895 versandt, die Zus. II. und III.

	I.	II.	III.
	Prozente	Prozente	Prozente
Thorerde	47,2600	46,2066	44,9410
Ceroxd	0,0885	0,0463	0,0910
Neodymoxyd (Lanthanoxyd)	0,0940	0,0521	0,0665
Yttererde	0,1430	0,0373	0,0070
Salpetersäure, Wasser u. nicht bestimmte Säuren	52,4145	53,5823	54,8945

Setzt man die Summe der feuerbeständigen Stoffe, der Thorerde, des Ceroxyds. des Neodymoxyds, Lanthanoxyds und der Yttererde, welche in aus diesen Thornitraten hergestellte gebrauchsfertige Glühkörper übergehen würden, gleich 100, so ergeben sich folgende Prozentzahlen:

	I.	II.	III.
Thorerde	99,317	99,546	99,635
Ceroxyd	0,186	0,100	0,202
Neodymoxyd	0,197	0,112	0,147
Yttererde	0,300	0,080	0,016

Die aus dem an Ceroxyd reichsten Thornitrat des Handels erhältlichen Glühkörper sind demnach noch weit ärmer an Ceroxyd, als die an Ceroxyd ärmsten Glühkörper des Handels. Im Mittel ist der Ceroxydgehalt der letzteren 1% und somit rund fünfmal so grofs, wie der Gehalt an Ceroxyd in den unreinsten Thornitraten des Handels. Hiernach waren die in den Glühkörpern festgestellten Mengen Ceroxyd nicht als Verunreinigungen aufzufassen, die durch Benutzung der Thornitrate des Handels in die Glühkörper gelangen mufsten, sondern es war vielmehr bewiesen,

dafs die gefundenen Mengen an Ceroxyd entweder mindestens teilweise worden waren oder in die Glühkörper gelangten, indem entsprechend Ceroxyd reiche Thornitrate unabsichtlich oder absichtlich bei der Fabrikation Glühkörper verwendet wurden. — Endlich bewiesen Vff. noch, dafs sich aus gemischen entsprechend 96,42—98,91% Thorerde und 2,02—0,38% Ceroxyd durch doppelte Fällung der sehr stark verd. Lsg. mit $Na_2S_2O_3$, also durch einfache Operation, entfernen lasse. Bei Sachkenntnis und gutem Willen war es nach in der Zeit vom März bis Oktober 1895 möglich, weit reinere Thornitrate zustellen, als zur Darst. obenerwähnter Glühkörper benutzt worden sind. — Gang zur Trennung seltener Erden wollen Vff. demnächst veröffentlichen. (Z. Chem. **35**. 525—44. Wiesbaden. Lab. von R. Fresenius.) Hefelmann.

J. K. Phelps, *Über eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Kohlensäure* (Z. Anorg. Ch. **12**. 431—35. — C. **96**. II. 563.) Schmitz-Dumont.

P. Jannasch und **S. Grosse,** *Über die Trennung des Wismuts von den Metallen der Kupfer- und der Eisengruppe durch Erhitzen ihrer Salze in einem trockenen Salzsäurestrome. Vorläufige Mitteilung.* Bei der Trennung des As von den Metallen der Kupfer- und Eisengruppe mittels trockener Dest. (vgl. **95**. II. 414) wurde beobachtet, dafs Wismut mit HCl sehr leicht flüchtig ist. Es wurden daher Versuche zur quantitativen Trennung des Wismuts von schwerer flüchtigen Metallchloriden in Angriff genommen. (Z. Anorg. Ch. **12**. 398. 10/8. [10/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Hes...

F. A. Gooch u. **Ch. Fairbanks,** *Jodometrische Bestimmung der Molybdänsäure.* Der von Friedheim und Euler angegebene Destillationsprozefs (**95**. II. 737) wurde von den Vff. vervollkommnet. Dieselben erklären, es sei das Ratsamste, die Destillation mit einer bestimmten Flüssigkeitsmenge zu beginnen und das Eindampfen nur bis zu einem bestimmten Punkt fortzusetzen, über den hinaus die Molybdäns. Neigung zu stärkerer Reduktion zeige. Wegen der Zers. der Jodwasserstoffs. bei Luftzutritt wurde die Destillation in CO_2 vorgenommen; dieselbe wurde dargestellt, indem Marmor mit S., der etwas Kupferchlorid beigefügt war, behandelt wurde und, um reduzierende Substanz zu entfernen, durch eine Lsg. von Jod in Jodkalium geleitet. Den benutzten Destillationsapparat läfst Figur 71 erkennen. Man läfst einen Strom von CO_2 durch sämtliche Gefäfse hindurchgehen, füllt dann in die Flasche Ammoniummolybdat (0,1—0,4 g gel. in 10 ccm gekochtem W.) und läfst dieselbe bis auf einen geringen Rest in die Kochflasche fliefsen. In gleicher Weise mit 0,5 g Jodkalium, gel. in 10 ccm W., und mit 20 ccm HCl (D. 1,20) verfahren. man letztere einfliefsen läfst, füllt man die obere Flasche mit CO_2 und läfst sie deren Entwicklungsapp. in Verb. Die Flüssigkeitsmenge in der Kochflasche wird bis zu 25 ccm eingeengt, das Jod sammelt sich in der zweiten und dritten Flasche, die mit Jodkaliumlsg. gefüllt sind, und von denen die erstere durch W. kühl erhalten wird. Die Jodkaliummenge soll nicht um mehr als ein halbes Gramm die theoretisch erforderliche übersteigen. Die Resultate der Titrierung mit Thiosulfatlsg. schwankten um +0,0011 und —0,0011.

Reoxydationsprozefs. Die Molybdäns. kann auch mit Sicherheit bestimmt werden, indem man sie mit Salzs. u. einem kleinen Überschufs von Jodkali in einer gewöhnlichen Flasche bis zu einer bestimmten Konzentration einkocht, den letzteren mit doppeltkohlensaurem Natrium neutralisiert u. die reduzierte Molybdäns. mit Jod oxydiert. Das Verf. ist folgendes: Ammoniummolybdat mit 0,1—0,3 g Molybdäns. wird mit 5 g Jodkali, 20 ccm W. und 20 ccm HCl (D. 1,20) in einer 100 ccm Flasche auf genau 25 ccm eingeengt. Der Rest wird hierauf, um die Einw. des atmosphärischen O zu vermindern, rasch verd. und abgekühlt. Um einem Verlust während des Kochens vorzubeugen, wird auf die Flasche ein Chlorcalciumrohr

oppelter Ausbauchung sorgfältig aufgesetzt, so daſs dessen unteres offenes 4 ccm in den Flaschenhals hineinragt (vergl. Figur 72). Zu heftiges Kochen durch Einlegen von Bimssteinstücken vermieden. Für die Neutralisation bringt die reduzierte Lsg. am einfachsten mit 1 g Weinsteins. in eine Literflasche, fügt [bis nahe zur Neutralisation hinzu u. macht die Lsg. alk. mit doppeltkohlen-n Natrium. Ein Überschuſs von Joddecinormallsg. wird hierauf möglichst rasch gefügt, um die atmosphärische Oxydation zu vermeiden. Zur Reoxydation läſst die Lsg. 1½—2 Stdn. im Dunkeln stehen. Das nicht für diesen Prozeſs ver-

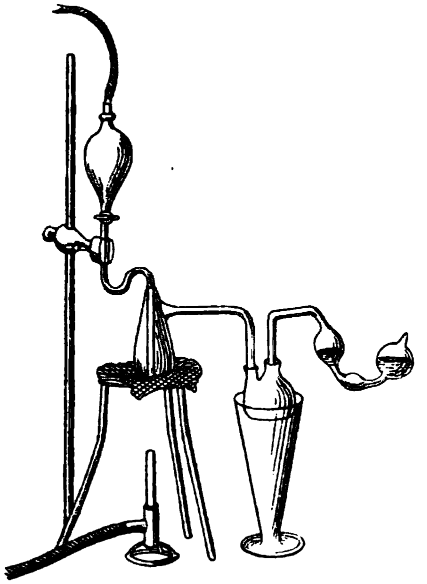


Fig. 71.

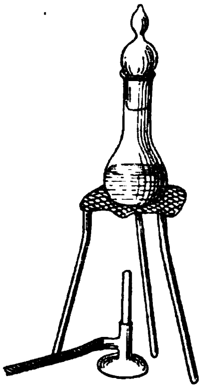


Fig. 72.

chte Jod wird dann mit arseniger Säurelsg. titriert. Da beim Neutralisieren leicht Teil des Jods zu Jodat wird, thut man gut, denselben extra nach schwacher An-rung mit verd. HCl mittels Natriumthiosulfat zu bestimmen. 126,85 : 144 ist das hältnis des gesamten für die Reoxydation aufgegangenen Jods zu dem berechneten ag der vorhandenen Molybdänsäure. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **2.** 156—62. L Kent. Chemical Laboratory.) HAZARD.

P. Cohn u. **F. Fleissner**, *Über die Trennung des Palladiums von Platin.* Die , der beiden Metalle wird durch wiederholtes Abdampfen auf dem Wasserbade HNO_3 befreit, dann mit 10 ccm einer 10%igen Salmiaklsg. eingedampft. Der kstand wird mit einer 30%igen Salmiaklsg. übergossen. Hierbei scheidet sich tinsalmiak ab, welcher abfiltriert und mit A. nachgewaschen wird. Wird das rat mit der hinreichenden Menge HNO_3 langsam auf dem Wasserbade abge-npft, so entsteht ein krystalliner, hochroter Nd. von Ammonium-Palladiumchlorid, abfiltriert und mit HNO_3-haltiger konz. Salmiaklsg. gewaschen wird. Ist nicht gend HNO_3 vorhanden, so kann statt dessen ein braunes basisches Salz ent-hen. Die rote Verb. ist unl. in k. W., l. sich aber in warmem W. unter Zers. Bildung von Ammonium-Palladiumchlorür. Das Verf. eignet sich gut zu quan-tativen Bestimmungen. Die relativen Mengen von Pt u. Pd sind auf die Methode

ohne Einfluſs, ebenso die Gegenwart anderer Metalle, wie Cu oder Fe. (Monatshefte f. Chemie **17**. 25/8. [11/6.] Wien. Chem. Univ.-Lab. d. Prof. Dr. LIPPMANN.) FROMM.

Karl Dieterich, *Über die Farbenreaktion verschiedener Öle mit Molybdänschwefelsäure.* VAN ENGELEN empfahl molybdänschwefelsaures Natrium zum Nachweis von Arachisöl in Oliven-, Sesam- und Mandelöl (Chem.-Ztg. **20**. 440); ersteres giebt damit in schwefelsaurer Lsg. eine purpurne Färbung. Vf. hat die Angaben ENGELEN's nachgeprüft und das Verhalten zahlreicher anderer Öle u. Ölmischungen gegen Natriummolybdänsulfat studiert. Von *Arachisölen* gaben nur frischere diese Rk., während ältere Öle sich wie eine Anzahl anderer Öle verhielten, sich also nicht auf diese Art von letzteren unterscheiden lieſsen. *Oleum Amygdalarum dulcium Gallicum* wurde schwarzbraun, *Ol. amygd. dulc. D. A.-B. III* rotviolett; beide lassen sich wohl durch die Reaktion voneinander, letzteres aber nicht vom Arachisöl unterscheiden; *Ol. Gossypii* (zwei Sorten 1894 und 1895) wurden schwarzbraun, *Ol. cucurbitae* schön grün. — Tropft man zu 10 g des roten Ol. cucurbitae 10 Tropfen molybdänschwefelsaures Natrium (1 g Natriummolybdat in 100 ccm konz. H_2SO_4), so tritt beim Umschwenken vorübergehend die grüne Färbung auf. Diese Rk. kann als Farbenidentitätsreaktion für das Öl gelten. — *Ol. Fagi silvestr.* giebt eine schwarzbraune Färbung, *Ol. Jecoris aselli alb.* und *citr.* wurde schön violettrot, dann braunrot (wie Arachisöl), *Ol. Lini*, *Ol. Nucum Juglandis*, *Olivenöle*, *Ol. Papaveris*, *Ol. Raparum* wurden schwarzbraun, *Ol. Ricini* schwach grünlich (für Ricinusöl als charakteristisch anzusehen), *Ol. Rubi Idaei* schön olivengrün (in Olivenöl durch die Reaktion nachweisbar), *Ol. Sesami* olivengrün.

Mit Arachisöl verfälschte Mandelöle lassen sich entgegen der Angabe von ENGELEN durch Natriummolybdänsulfat nicht als solche erkennen. Mischungen von Mandelöl mit Paraffinöl, Mohnöl, Leinöl ergaben ein negatives Resultat, es trat Schwärzung ein. Es scheint demnach ein absichtlich als Verfälschung zugesetztes anderes Öl oder Paraffin die rotviolette Farbenreaktion des Mandelöles D. A.-B. III. aufzuheben, so daſs der Nichteintritt obiger Farbenreaktion auf Unreinheit des Mandelöles deutet. Anders verhält es sich mit Leberthran + 5% Olivenöl, bezw. 5% Sesamöl, bei welchen rotviolette Färbung eintrat. Diese Farbenreaktion ist also nur als Identitäts-, nicht als Reinheitsprüfung brauchbar. Ricinusöl + 5% Sesamöl oder 5% Olivenöl lieferte eine deutlich dunkelgrüne Farbe. Olivenöl + 5—20% Sesamölzusatz giebt keine charakteristische Rk., ebensowenig lieſs sich 5—20% Arachisöl durch das Molybdänschwefelsäurereagens entdecken. Sesam- u. Arachisöl gemischt, lieferten keine Farbenreaktion, obgleich beide allein eine rotviolette Färbung gegeben hatten.

Die Unterss. zusammengefaſst, ergeben, daſs neben Arachisöl noch mehrere andere Öle — teils dieselbe, teils eine andere — charakterische Färbung mit besagtem Reagens hervorrufen, die einerseits zum Nachweise von Verfälschungen verwendbar ist, andererseits nur als Identitätsreaktionen Bedeutung besitzt. Die Resultate VAN ENGELEN's stimmen nur bis auf die Rk. des Arachisöles mit denen des Vfs. überein, keinesfalls läſst sich die Arachisölreaktion zum Nachweis desselben im Oliven- oder Mandelöl verwerten. (Pharm. Centr.-H. **37**. 609—12. Lab. chem. Fabr. Helfenberg bei Dresden.) PROSKAUER.

Arthur Bornträger, *Zur Prüfung des Bergamottöles auf Reinheit.* Nach CAMPOLO's unter Vfs. Leitung, angestellten Verss. hatten zweifellos authentische Bergamottöle Estergehalte (Linalylacetat) von 38,5—42% ergeben (**96**. I. 514), u. Vf. hatte vorgeschlagen, die von SCHIMMEL & Co. normierte niedrigste Grenze von 34% Estergehalt auf 38% zu erhöhen. SCHIMMEL & Co. halten diese Grenze als zu hoch bemessen, da nach ihren an Ort und Stelle in Calabrien angestellten Unterss. nur wenige Öle diesen Estergehalt erreichen. Bei unreifen und halbreifen Früchten betrug derselbe 33—34%, während er mit dem Reifen auf ca. 37% stieg. Die Haupt-

masse der Öle zeigte während der letzten Campagne im Mittel 37% Estergehalt. Vf. erklärt, daſs nach eigener Aussage von SCHIMMEL und Co. das Produkt der letzten Campagne minderwertig war, während CAMPOLO's Öle aus gesunden, technisch reifen Früchten einer früheren Ernte erhalten worden waren. Schlieſslich erklärt sich Vf. auch damit einverstanden, daſs jedes Bergamottöl nicht nur auf Estergehalt, sondern auch auf D. und Polarisation etc. geprüft werde, damit nicht aus einem niedrigen Estergehalt unbedingt auf fremde Zusätze geschlossen werde. (Z. anal. Chem. **35**. 523—25. Portici. Gab. di Tecnol. d. R. Scuola Superiore Agricolt.) HEFELMANN.

H. Chr. Geelmuyden, *Über die Messinger'sche Methode zur Bestimmung des Acetons.* Bei Studien über die Physiologie des Acetons hatte Vf. Gelegenheit, das MESSINGER'sche Verf. (Ber. Dtsch. chem. **21**. 3366) auf seine Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit hin zu prüfen. Zur Ausführung wurde COLLISCHONN's Vorschrift (**90**. II. 978) befolgt. Zu der zu untersuchenden Fl. wird zuerst die Lauge zugesezt und dann die J-Lsg. Darauf wird 5 Minuten geschüttelt, angesäuert und zurücktitriert. Es genügt nach Vfs. Erfahrungen, nach dem J-Zusatz $^1/_4$ Minute oder weniger lang zu schütteln und dann 5 Minuten stehen zu lassen. Bei blinden Verss. schwankten bei Anwendung von 16 mg Aceton die Fehler zwischen —0,36 und +0,23 mg; die Fehler sind jedoch von den absoluten Mengen des Acetons unabhängig. Noch bei Ggw. von 0,05 mg Aceton trat eine noch eben wahrnehmbare Trübung bei der LIEBEN'schen Rk. auf. Zur Bestimmung des Acetons in der Athemluft von Tieren lieſs sich, wie bereits COLLISCHONN bemerkt hatte, MESSINGER's Verf. nicht verwenden. Genaue Resultate wurden nur erlangt, wenn der vom Hauptstrom nach PETTENKOFER's Respirationsapparaten abgezweigte Nebenstrom nach Befreiung von CO_2 und einem Teile des Acetons durch KOH-Lsg., der später titriert wurde, durch ein Rohr mit glühendem CuO geleitet wurde, worin der Rest des Acetons zu CO_2 verbrannte. Die KOH-Röhren muſsten mit 30%iger KOH-Lsg. gefüllt werden, um alle CO_2 zu absorbieren. Bei Ggw. groſser Mengen von konz. KOH-Lsg. fällt die Titration infolge fast momentaner CHJ_3-Bildung ganz wenig zu hoch aus; eine Zers. von Aceton findet jedoch innerhalb 24 Stunden nicht statt. Es empfiehlt sich, die aus den Absorptionsröhren entfernte 40%ig. Aceton haltige KOH-Lsg. vor der Titration mit J-Lsg. bis zum 2—3-fachen Volum mit W. zu verdünnen. — Zur Bestimmung des Acetons im Harn benutzte Vf. das MESSINGER-HUPPERT'sche Verf. Es zeigte sich, daſs die Titrierung des Acetons leicht zu niedrige Resultate giebt, wenn die Acetonlsg. bei Ggw. von wenig Alkali stark verd. u. besonders, wenn die verd. Lsg. stark abgekühlt wird. Am genauesten fallen die Resultate aus, wenn zu der abgekühlten Acetonlsg. eine erwärmte Portion KOH-Lsg. und gleich darauf J-Lsg. zugesetzt wird. Will man das Aceton nach MESSINGER-HUPPERT quantitativ in das Destillat bekommen, so muſs man 1. fast völlig zur Trockne destillieren und 2. die Vorlage in Eis kühlen. Kleine Verluste sind auch dann unvermeidlich. Da alle normalen Harne kleine Mengen flüchtiger, in alkoh. Lsg. J bindende Stoffe enthalten, die nach v. JAKSCH wenigstens zum Teil aus Aceton bestehen, so muſs bei Prüfung des Verfs. bei Harnen mit Zusatz von Aceton diese Menge jodbindender Stoffe berücksichtigt werden. Bei normalen Harnen erhielt Vf. übrigens nie einen CHJ_3-Nd. — Zusatz von Harnstoff hat keinen Einfluſs auf das Resultat; da aber die Ergebnisse bei dem MESSINGER-HUPPERT'schen Verf. schon ohne Harnstoffzusatz selbst bei Eiskühlung um etwa 8% der Acetonmenge zu niedrig ausfallen, so erscheint der Harnstoffzusatz bei Abwesenheit gröſserer Nitritmengen nicht angezeigt. (Z. Anal. Chem. **35**. 503—16. [1/6.] Christiania. Physiol. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

C. Kippenberger, *Eine neue, für die analytische Praxis geeignete Methode der quantitativen Isolierung von Alkaloiden.* Früher hatte Vf. beobachtet, daſs die jodwasserstoffsauren Alkaloidsuperjodide in Aceton ll. sind. Fügt man zu der Aceton-

lsg. wss. Ätzalkalilsg., so wird das freie J gebunden, während das Alkaloid als jodwasserstoffsaures Salz gel. bleibt und auf Zusatz von wenig Mineralsäure oder Essigsäure großenteils in das Salz der betreffenden S. übergeführt wird. Bei Gegenwart überschüssiger S. wird das in der Lsg. vorhandene Jodat zers., und das entstehende J kann darauf durch $Na_2S_2O_3$-Lsg. in Jodid übergeführt werden. Es resultiert eine saure wss. Alkaloidsalzlsg., der nach dem Abdunsten des Acetons auf Alkalizusatz das Alkaloid durch Chlf. oder Ä. entzogen werden kann. Verss. mit Strychnin, Brucin, Veratrin, Narkotin, Codeïn, Atropin, Papaverin, Thebaïn, Narceïn u. a. führten zu scharfen Resultaten. — Die Ausführung des Verf. geschieht wie folgt: Die unreine neutrale oder schwach alkalische Alkaloidlsg. wird sofort mit KJ-J-Lsg. (12,7 g J und 60 g KJ in 1 l) gefällt, der Nd. nach kurzem Stehenlassen durch Asbestfilter abfiltriert, mit k. W. ausgewaschen und mit wenig Aceton gelöst. Die durch J dunkelbraun gefärbte Fl. wird nacheinander mit Ätzalkalilsg. und S. übersättigt, mit W. vermischt, durch gelindes Erwärmen im Wasserbade von Aceton befreit, hierauf mit wenigen Tropfen $^1/_{20}$ N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg. versetzt und endlich nach schwachem Übersättigen mit Na_2CO_3-Lsg. am besten mit Chlf. ausgeschüttelt. Morphin und Narceïn schüttelt man, wie bekannt, besser mit Amylalkohol oder Chlf. aus ammoniakal. Lsg. aus. Da Glykoside mit J-KJ-Lsg. nicht reagieren, so werden durch vorliegendes Verf. Alkaloide von Glykosiden scharf getrennt. — Für Morphin fand Vf. folgende neue Rk. auf: Versetzt man eine stark alk. wss. Morphinlsg. ganz allmählich mit einer KJ-armen J-KJ-Lsg., so entsteht zuerst eine Gelbfärbung, später aber eine grasgrüne Färbung, die besonders beim Verd. mit W. hervortritt. Erst bei Ggw. von viel J entsteht ein Nd. Neutrale und schwach saure Morphinlsgg. liefern sofort dunkelbraune Ndd. Die Grünfärbung wird vermutlich durch Bildung von Oxydimorphin veranlaßt. Apomorphin giebt Braunfärbung und unter gleichen Verhältnissen; auch andere Alkaloide, besonders auch Codeïn, geben keine Grünfärbung. — Weiterhin versucht der Vf., obiges Verfahren zur Alkaloidbestimmung in offizinellen Extrakten heranzuziehen. Man verfährt zunächst wie oben für Alkaloidlsgg. angegeben wurde, sammelt den Superjodidniederschlag im Goochtiegel, löst den Nd. in Aceton, übersättigt die Lsg. erst mit Alkali, dann mit S., fügt W. hinzu und schüttelt zur Entfernung von Extraktivstoffen u. Aceton mit PAe. (K. 30—50°) zweimal aus. Die saure wss. Lsg. wird durch Erwärmen von den letzten Resten Aceton und PAe. befreit, die erkaltete Fl. mit wenig Tropfen $^1/_{20}$-Normal-$Na_2S_2O_3$-Lsg. versetzt, mit Na_2CO_3-Lsg. übersättigt und am besten mit einem Gemisch von 2 Vol. Chlf. und 1 Vol. Ä. ausgeschüttelt. Extr. Strychni liefert ein ganz weißes Alkaloid. Weitere Verss. müssen lehren, ob das Verf. auch für die analytische Praxis auch bei anderen Extrakten geeignet ist. — Schließlich beschreibt Vf. noch einige Kunstgriffe zur Erlangung ungefärbter Alkaloide. Meist schüttelt man zu diesem Behufe die Alkaloide aus ammoniakal. Lsg. aus, während Vf. Soda verwendet, von dem Spuren in die äth. Alkaloidlsg. gehen, welche das Alkaloid vor Dunkelfärbung schützen, ohne das Ergebnis der titrimetrischen Alkaloidbestimmung merklich zu stören. (Z. Anal. Chem. **35**. 407—21. [März.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) HEFELMANN.

C. Kippenberger, *Die Benutzung von Jodlösungen zum Zweck der titrimetrischen Wertbestimmung von Alkaloidlösungen.* Dritte Mitteilung. (Vgl. **95**. II. 506; 515.) Vf. hat den Einfluß verschiedener Jodsalze und verschiedener SS. auf den Reaktionsverlauf von Alkaloidsalzlsgg. und J-Jodsalzlsgg. eingehend studiert und in epischer Breite beschrieben. Es ergiebt sich, daß die Spannung zwischen Alkaloidbase und S. der glatten Bildung der jodwasserstoffs. Alkaloidsuperjodide hinderlich ist, und daß mit Verminderung dieser Spannung ein vermehrter Jodverbrauch eintritt. In dem Grade dieser Rk. verhalten sich die Alkaloidsalze untereinander

schieden. Auch Massenwirkung des J war zu beobachten. Alkaloide lassen sich in wss. Lsg. mit wss. JKJ-Lsg. nur dann sicher titrimetrisch bestimmen, wenn die J-Lsg. gegen eine analoge, aus abgewogenen Mengen hergestellte Alkaloid- oder Alkaloidsalzlsg. eingestellt ist. Die Einw. der J-Lsg. folgt nicht der Gleichung:

$$AlkHCl + KJ + J_2 = AlkHJ \cdot J_2 + KCl,$$

sondern es tritt eine mehr oder minder große Menge des freien J schon zur Bildung von jodwasserstoffs. Alkaloid in Wirkung, wodurch mehr J, als obiger Gleichung entspricht, verbraucht wird. Nur bei Strychnin- u. Brucinsalzen folgt die Rk. obiger Gleichung durch vermehrten KJ-Zusatz. Auch Morphin läßt sich in gleicher Weise titrieren, wenn der KJ-Gehalt der Lsg. noch wesentlich erhöht oder KBr bis zur Abscheidung eines schneeflockigen Nd. zur Morphinlsg. zugefügt und dann erst die J-Lsg. zugemischt wird. Ähnliches gilt auch für Chininsalze. Sämtliche Alkaloide lassen sich genau titrieren, wenn man dieselben in einer gemessenen Menge HCl löst, dann mit berechneter AgJ-Menge versetzt und hierauf sofort mit J-Lsg. behandelt. Nach 2—3 Minuten kann die Titration ausgeführt werden. Die AgJ-Lsg. wird bereitet durch Lösen von 1 g $AgNO_3$ u. 10 g KJ zu 20 ccm W.; die J-Lsg. sei $^1/_{20}$ normal. Bei der Berechnung der Chininsalze ist zu berücksichtigen, daß die Verb. $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_2.J_4$ entsteht und daher nicht 2 Äq. J, sondern 4 Aq, J auf 1 Mol. Chininsalz kommen. — In einer Nachschrift bespricht Vf. Gomberg's Arbeit über die Einw. von Wagner's Reagens auf Caffeïn und zeigt, daß beim Caffeïn bis zu einem Grade ähnliche Verhältnisse vorliegen wie beim Chinin, daß aber die weitaus stärkere Spaltung der wss. Caffeïnsalzlsgg. in Base u. S. eine glattere Zers. zwischen der entstehenden HJO_3 mit HJ veranlaßt wird, so daß bei genügendem Überschuß an J-Salz stets 4J addiert werden. — Vf. bittet, ihm das Studium der Einw. J-haltiger Fll. auf Alkaloidsalze zu reservieren. (Z. Anal. Chem. **35**. 422—71. [März.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) Hefelmann.

Technische Chemie.

M. Krüger, *Über die Einrichtung elektrochemischer Laboratorien.* (Forts. von S. 459.) Vf. giebt einige Situationspläne für elektrochemische Laboratorien. (Elektrochem. Ztschr. **3**. 129—32.) Schmitz-Dumont.

G. Lunge, *Zur Geschichte der Elektrolyse von Chloriden.* Zur Kritik eines von Andreoli im Engineering and Mining Journal **1896**. S. 568 u. 592 veröffentlichten Aufsatzes: „The Electrolysis of Chlorides", bringt Vf. neben Richtigstellung der Verdienste einiger Elektrotechniker den Nachweis, daß, entgegen den Ausführungen Andreoli's, nicht England und Amerika, sondern Deutschland und Frankreich die Priorität des Erfolges bei Elektrolyse von Chloriden (Chlorat-, Ätzalkali-, Cl-Fabrikation) gebührt. (Z. Angew. Ch. **1896**. 517—20.) Schmitz-Dumont.

Sergius Kern, *Über den Gehalt an Phosphor und Schwefel in Tiegelgufsstahl.* Der Gehalt an Phosphor + Schwefel im besten Werkzeugstahl darf nur 0,03% betragen und nicht höher sein als 0,05%. Im besten Gußstahl sind 0,05%, im guten Gußstahl 0,08% P + S enthalten; bei einem Gehalt von 0,10% P + S ist der Gußstahl schon nicht mehr einwandsfrei. (Chem. News **75**. 76. 14/8. St. Petersburg.) Bodländer.

G. Kassner, *Zur Bleischeidung der Melasse nach Kassner.* Auf die von C. W. (S. 520) hierzu gemachten Einwände entgegnet Vf. folgendes: Gemäß den experimentellen Unterss. des Vf.'s ist die Umsetzung zwischen KCl der Melasse und PbO nur sehr gering. Statt den von C. W. in Rechnung gestellten 10‰ KCl fand sich

in lufttrockenem Saturationsschlamm nur 2,4‰ KCl durch PbO umgesetzt, so daſs die vom Vf. auf 1000 Doppelzentner Melasse für Bindung durch KCl veranschlagten 7,5 Doppelzentner PbO die wirklich erforderliche Menge weit übersteigen. Durch gutes Auswaschen des Saccharates wird sich das Resultat noch günstiger stellen. — Durch Digerieren des gebrannten Saturationsschlammes mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3-Lsg. werden nicht bloſs $PbCl_2$ u. $PbSO_4$, sondern auch eventuell gebildete Plumbite zers. Es ist unzweckmäſsig, den Saturationsschlamm vor dem Brennen zu digerieren, da sonst viel Alkali durch organische Substanzen gebunden wird. — Die vollständige Ausfällung des Pb aus den Zuckersäften hat Vf. nicht bloſs behauptet, sondern experimentell bewiesen. (DINGL. Pol. J. **301**. 215.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Behrens, *Studien über die Konservierung und Zusammensetzung des Hopfens.* Die Verss. sind meist mit der als Schwetzinger Landhopfen bezeichneten Sorte angestellt worden.

I. Die *Mikroorganismen des Handelshopfens*; diese sind vielfach bereits untersucht worden. Von HARZ siud eine Reihe von Schimmelpilzen, von MOHL, BROWN und MORRIS u. a. Bakterien u. Hefen auf dem Hopfen gefunden u. beschrieben worden. Vf. selbst hat als Ursache der Trimethylaminbildung im Hopfen den *Bacillus lupuliperda*, zu den fluoreszierenden Bakterienarten gehörig, festzustellen vermocht und glaubte, diesem Mikroorganismus eine Rolle bei der Selbsterwärmung des Hopfens zuerteilen zu können. Die Zahl der Mikroben im ungeschwefelten Schwetzinger Hopfen betrug pro Gramm Substanz über 13½ Millionen, darunter 422800 Schimmelpilze, nach dem Schwefeln noch 8 Mill. mit 169 200 Schimmelpilzen, im russischen ungeschwefelten Hopfen 141 000 mit 26 650 Schimmelpilzen, im geschwefelten Saazer 25 000 und im geschwefelten Californier 3500. Beim Lagern im trockenen Zustande nimmt der Keimgehalt allmählich ab. Als Nährmedium diente ein mit 10% Gelatine versetzter Auszug von Hopfen. — Vf. hat seine oben erwähnten Versuche über die *Selbsterwärmung des Hopfens* (das „Angehen der Ballen") fortgesetzt, und die Rolle, welche der Bac. lupuliperda dabei spielt, definitiv festzustellen versucht. Benutzt wurde der von COHN als Thermophor bezeichnete Apparat. Die Verss. bestätigten die vom Verfasser zuerst geäuſserte Ansicht diesmal nicht, daſs der genannte Mikroorganismus der Urheber der Selbsterwärmung sei; vielmehr muſs man diese als eine Begleiterscheinung verschiedener Gärungs- u. Zersetzungsvorgänge ansehen und demgemäſs auch als durch verschiedene Organismen verursacht betrachten. So z. B. trat bei dem Schwetzinger Hopfen 94- u. 95er Ernte der Bac. lupuliperda überhaupt nicht auf, obgleich jener im feuchten Zustande ganz so wie der der früheren Jahrgänge Selbsterhitzung zeigte.

II. *Beiträge zur Kenntnis der Bestandteile des Hopfens.* Die Qualitätsunters. des Hopfens hat sich vor allen Dingen auf die im W. l. Stoffe zu erstrecken. Der vom Vf. daraufhin untersuchte Hopfen enthielt 91,88% Trockensubsanz, darin 1,65% Sand und 8,19% W. Die sandfreie Trockensubstanz enthielt:

N Proz.	Eiweiſs-N% (nach STUTZER)	In sd. W. l. N%	Ä.-Extrakt %	PAe.-Extrakt %	In W. l. Stoffe %	Gerbstoff %	Asche %
3,62	2,24	1,58	17,15	15,49	24,83	3,59	7,66.

Gegenüber den von HAYDUCK erwähnten, für die Brauerei wichtigen Hopfenbestandteilen, den Hopfenharzen, dem Gerbstoff und den l. N-Verbb., hat man nach Vf.'s Ansicht noch viel zu wenig Wert auf die Menge der im Hopfen vorhandenen freien SS., resp. sauren Salze gelegt. Ein wss. Hopfenextrakt reagiert stets mehr oder weniger sauer, und es ist daher wohl bis auf weiteres die Annahme gestattet, daſs die Säurezunahme der Würze wesentlich herrührt von den Säuremengen, die sie aus dem Hopfen l., nicht aber oder doch nur zum geringen Teil von anderen chem.

Rkk. zwischen Bestandteilen des Malzextraktes und des Hopfens. Der *Säuregehalt*, auf Milchs. berechnet, beträgt nach Vf. (bei neun Hopfensorten festgestellt) 2,81 bis 6,75% der lufttrockenen Substanz; er ist nicht nur für Hopfen verschiedener Sorten u. Produktionsgebiete, sondern auch für solche verschiedener Jahrgänge verschieden. Vf. glaubt nun, daſs die Acidität der Gärfl. von Einfluſs auf die Gärungsmikroorganismen und Bakterien in solchen Brauereien sein muſs, die nicht mit Reinhefen arbeiten. Auſserdem beeinfluſst der Aciditätsgrad auch, wie LAFAR gezeigt hat, direkt die Gärung und ihren Verlauf (**95**. II. 370). Vf. selbst hat den Einfluſs der Citronens. studiert u. dabei eine Verzögerung des Eintrittes der intensivsten Gärung durch den Gehalt der Würze an dieser S. festgestellt; dagegen war diese S. unter den innegehabten Versuchsbedingungen ohne Einfluſs auf den Grad der Vergärung. In Übereinstimmung mit den Verss. von AUBRY ermittelte Vf. ferner, daſs der Hopfenzusatz den Vergärungsgrad fördert, aber auch, daſs derselbe die Gärung verzögert, und daſs an dieser Verzögerung neben den Hopfenharzen auch die freien SS., bezw. sauren Salze im Hopfen wesentlich beteiligt sind. Freilich dürfte diese Verzögerung in praxi nicht so groſs ausfallen, wie in den Verss. des Vf.'s, weil der Hopfenzusatz unter den Verhältnissen des praktischen Betriebes im allgemeinen viel geringer ist, als Vf. ihn bei seinen Verss. anwandte.

Eine wesentliche Rolle spielt der Hopfenzusatz bei der Sterilisierung der Würze, die sich leichter vollzieht, wenn die Würze gehopft ist. Vf. schreibt diesen Umstand auf Grund seiner Verss. weniger der Acidität des Hopfens, als wesentlich seinen harzigen Bestandteilen, namentlich den ätherlöslichen, zu. Die Frage, welche SS. die Acidität des Hopfenextraktes bedingen, suchte Vf. durch die Bestimmung der SS. in einem aus 1 Tl. Hopfen u. 2 Tln. W. erhaltenen Auszuge zu erledigen. 100 ccm desselben lieferten SS.:

					Basen	
SiO_2	P_2O_5	SO_3	Citronens.	Äpfels.	K_2O	CaO
0,018	0,043	0,014	0,249	0,05	0,091	0,011.

Ob und inwieweit neben der Gerbs. primäres Kaliumphosphat oder saure Kali- oder Kalksalze der beiden organischen SS. die Träger der sauren Rk. sind, bleibt dahingestellt. Die Acidität spielt aber auch eine Rolle für die Farbe des Hopfens, insofern die gefürchtete Rot- oder vielmehr Braunfärbung nur bei ungenügender Acidität auftritt, also wenn die SS. durch Licht oder infolge von Pilzthätigkeit neutralisiert oder zerstört werden. Namentlich die Schimmelpilze verzehren organische SS. und bilden alk. reagierendes K_2CO_3. Die Bakterien bilden bei der Selbsterwärmung Ammoniak und Amine und neutralisieren die Acidität. Ein Enzym ist bei der Braunfärbung des Hopfens sicher nicht beteiligt.

III. *Das Schwefeln des Hopfens.* Diese Operation ist das wesentlichste Mittel zur Hopfenkonservierung. Die vom Vf. angestellten Schwefelungsverss. führten ihn zu dem Schlusse, daſs das Schwefeln des getrockneten Hopfens ohne Einfluſs auf seine hygroskopischen Eigenschaften bleibt, daſs die desinfizierende Wirkung des SO_2 auf die Mikroorganismen des Hopfens, wie in allen anderen bisher untersuchten Einzelfällen (KOCH, WOLFFHÜGEL, BEHRING, KÄMMERER, **82**. 509. 334; **91**. II. 323; **90**. II. 180), wenigstens höchst wahrscheinlich, eine sehr unsichere und zweifelhafte ist. Von den dem Schwefel zugeschriebenen Wirkungen ist also nur die Farbenverbesserung eine durchgreifende. Der Hopfen verschluckt beim Schwefeln SO_2, und zwar um so mehr, je stärker geschwefelt wird; nur ein Teil des absorbierten Gases bleibt unverändert, ein anderer wird zu SO_3 oxydiert, u. ein dritter geht organische, durch Alkalien zersetzliche Verbb. mit irgend welchen Hopfenbestandteilen ein; auf letztere weisen die Titrationsverss. mit Jod hin, welche Differenzen ergaben, die der gebundenen SO_2 entsprachen.

Von anderen Konservierungsmitteln (Formaldehyd wurde nur in einem Vers., u. zwar mit negativem Erfolge studiert) hat Vf. vornehmlich das Chlf. geprüft. Das letztere in Dampfform, allerdings in unverhältnismäfsig grofser Konzentration (1 ccm auf 10 g Hopfen) verwendet, wirkte bei dreitägiger Einwirkungsdauer in zufriedenstellender Weise sterilisierend, jedoch hatte das Aussehen des Hopfens gelitten. Die Würze, welche mit chloroformiertem Hopfen gekocht war, vergärte schnell u. intensiv, so dafs von einer schädlichen Einw. des Chlfs. auf die Vergärung nicht die Rede sein kann. Vf. wollte durch seine Verss. zeigen, dafs es Mittel giebt, welche die SO_2 an Desinfektionswert übertreffen; eine Empfehlung des Chlf. für die Brauereipraxis spricht er noch nicht aus. (Wchschr. Brauerei 13. 802—5. 873—76. 897—99. 917 bis 923. Karlsruhe. Landw.-botan. Vers.-Anstalt.) PROSKAUER.

M. Weger, *Zur Kenntnis der Siccative.* Vf. giebt zunächst einige historische Bemerkungen über die Einführung der sogn. „löslichen Siccative" in die Firnisfabrikation. Diese, aus den Pb- und Mn-Seifen der Harzss., Leinöls. und wohl auch Öls. und Stearins. bestehenden, sich schon bei niederen Temperaturen (120°) leicht in Leinöl und Terpentinöl lösenden Präparate kamen vor etwa zehn Jahren auf und haben seit etwa zwei Jahren die früheren Trockenmittel (Bleiglätte, Mennige, Braunstein, borsaures Mn etc.) fast völlig verdrängt, da ihre Anwendung Heizmaterial, Zeit u. Arbeit erspart, ein gefahrloseres, bequemeres Arbeiten ermöglicht, ein Übersteigen oder Entzünden des Firnisses, sowie Bildung von Firnissatz ausschliefst. Die mit diesen Präparaten hergestellten Firnisse übertrafen die nach den früheren Verff. bei hohen Temperaturen gewonnenen weit durch hellere Farbe und geringeren Satz. Im Trockenvermögen standen sie nicht nach, da das starke Erhitzen für diese Eigenschaft sich als belanglos erwies. Die Präparate genügten vollauf den drei wesentlichen an gute Siccative zu stellenden Anforderungen: 1. Das Leinöl nicht wesentlich dunkler zu färben, 2. weder Trübung noch Satz im Öle zu erzeugen, 3. in acht oder weniger, allerhöchstens in zwölf Stunden das Leinöl zum Trocknen zu bringen. Eine der bedeutendsten deutschen Firnisfabriken beobachtete, dafs ein mit harzsaurem Bleimangan dargestellter Firnis mit der Zeit seine anfänglich gute Trockenkraft verlor. Noch nicht abgeschlossene Verss. des Vf.'s hierüber ergaben, dafs das ab und zu auftretende Nachlassen der Trockenkraft speziell dem Pb, nicht aber dem Harz zuzuschreiben ist; leinölsaures Pb zeigte den Übelstand, harzsaures Mn jedoch nicht. Ein Wiederklebrigwerden des aufgetrockneten Firnis trat nie auf. Vf. weist darauf hin, dafs derartige Trocknungsverss. unter sorgfältiger Berücksichtigung der Temperatur-, Licht- u. Feuchtigkeitsverhältnisse der Luft auszuführen sind, um vergleichbare Resultate zu erzielen. Gleichzeitig wies Vf. von neuem nach, dafs bei gleichem Metallgehalt ein erhitzter Firnis nicht schneller trocknet, als ein in der Kälte erzeugter.

AMSEL (S. 607) hat zur Erkennung minderwertiger Siccative den Metallgehalt der Harzseifen herangezogen. Vf. mifst den von jenem für reines harzsaures Pb, bezw. Mn ausgerechneten Metallgehalten keinen praktischen Wert bei, da die Schwankungen in der Zus. der verwandten Colophoniumsorten zu grofs sind, bedingt durch wechselndes Mengenverhältnis der verschiedenen SS., wechselnden Grad der Anhydridbildung, variierenden Gehalt an W. u. äth. Öl. Ähnlich, wenn auch nicht ganz so ungünstig, liegen die Verhältnisse beim Leinöl, so dafs Vf. für die daraus erhaltene Pb- u. Mn-Seife keine rationelle Formel gelten läfst. Als Grundlage für den wahrscheinlichen Pb- und Mn-Gehalt dieser Prodd. kann höchstens die mittlere Verseifungs-, bezw. Säurezahl für gewöhnliches Colophon 170, für Leinöl 190, Leinölss. etwa 198 dienen, woraus sich ungefähr berechnet für harzsaures MnO 7,7% Mn; harzsaures Mn_2O_3 5,3% Mn; harzsaures Pb 24,0% Pb; leinölsaures MnO 8,9% Mn; leinölsaures Mn_2O_3 6,1% Mn; leinölsaures Pb 26,9% Pb. Die Werte gelten nur unter der Bedingung, dafs alle eventuell in Esterbindung vorhandenen Alkohole nicht mehr im Prod. vor-

handen sind. Da bei geschmolzenen Siccativen die Verseifung nicht glatt zu Ende geht, sondern bei einer gewissen Grenze aufhören kann, da ferner bei der hohen Darstellungstemperatur Zers. und bei Mn-Oxyden Oxydationen eintreten, man auch nicht weiß, ob MnO oder Mn_2O_3 oder ein Gemisch beider im Siccativ vorhanden, so verlieren hier obige Zahlen noch mehr an Wert. Bei den niedergeschlagenen Siccativen liegt die Möglichkeit der Bildung basischer Salze vor.

Das wesentliche zur Beurteilung eines Siccativs ist nicht, wie Amsel annimmt, der absolute Metallgehalt, sondern der an Harz-, bezw. Leinölss. gebundene bei etwa 120° in Leinöl lösliche. Alle suspendierten Mineralstoffe (PbO, Mn_2O_3, MnO_2, $MnCO_3$, CaO, $CaCO_3$, meistens in Handelsprodd. vorhanden) sind wertlos. Zur Abscheidung dieser suspendierten Mineralstoffe löst man die Präparate in wasserfreiem Ä., Siccative, welche Harzsäuren enthalten, in Chlf. Terpentinöl löst ebenfalls harzsaures Pb, dasselbe scheidet sich jedoch bald wieder aus. Es kommen Zn-, Cu-, Ca-, Ba-, Fe-haltige Präparate vor; diese Zusätze sind wertlos für die Trocknung Zn-, Ca-, Ba-Harze finden als Kopalersatz Verwendung in der Lackfabrikation. Die Cu-Seifen werden dem Firnis zugesetzt, um ihn als Schiffsanstrich u. Rostschutz geeigneter zu machen. Insofern stimmt Vf. mit Amsel überein, daß, je höher der lösliche Metallgehalt, desto besser das Siccativ. Die Pb-Siccative können allein keine ausgedehnte Verwendung finden. Zur Unters. werden nur harzsaures Mn, harzsaures Bleimangan u. die analogen leinölsauren Verbb. in der Praxis vorkommen. Nach den über acht Jahre ausgedehnten zahlreichen Analysen des Vf.'s finden sich in geschm. harzsaurem Mn (Mn_2O_3) selten über 3,2% l. Mn, in niedergeschlagenem (MnO) selten über 6%, ausnahmsweise 7% l. Mn. Gutes, geschmolzenes, leinölsaures Mn hat 9—9,5% l. Mn; es kommen jedoch bis 11% l. Mn vor. Niedergeschlagenes leinölsaures Mn gelangt nicht in den Handel. Das am meisten benutzte, unter allen möglichen Phantasienamen verkaufte Präparat, harzsaures Bleimangan, wechselt nach Provenienz sehr in der Zus. 5 Tle. Pb auf 1 Tl. Mn scheint am vorteilhaftesten. Die besten Prodd. zeigen 8—9% l. Pb und 1,5—2% l. Mn. Das selten angewandte leinölsaure Bleimangan ist ebenfalls sehr verschieden zusammengesetzt. Unl. Mineralstoffe fehlen selten ganz. Die meisten Handelsprodd. enthalten überdies freies Harz oder Leinöl, ohne daß diese zwecks Fälschung zugesetzt wären. Verfälschung von Harzsiccativen mit Harz würde keinen Gewinn bringen; dagegen wäre bei Leinölsiccativen eine Fälschung mit Harz rentabel. Vf. hat in seiner Praxis allerdings nie eine solche beobachtet. Eine Schädigung des Firnisses durch freies Harz haltendes Siccativ ist kaum möglich, da dem Firnis nur 1—3% Siccativ zugefügt, also bei einem Gehalt des Siccativs von 50% freiem Harz nur bis 1,5% Harz in den Firnis gelangen, dessen Einfluß nach Vf.'s Ansicht unmerklich ist.

Über Firnisfabrikation mittels Siccativ teilt Vf. mit, daß — gute Präparate von oben gegebenem Metallgehalt vorausgesetzt — 2—3% geschmolzenes harzsaures Mn, 2—3% des entsprechenden Bleimangans, 1% geschmolzenes leinsaures Mn, 1—1,5% niedergeschlagenes harzsaures Mn genügen, um guten Firnis zu gewinnen. Das Siccativ wird entweder direkt in das auf 120—150° erhitzte Leinöl oder bei geschm. Präparaten besser in der doppelten Menge Leinöl bei 120° gel. u. dann in die Gesamtmenge Leinöl verrührt. Das Leinöl wird vor oder nach Zugabe des Siccativs 2 bis 5 Stdn. unter energischer Lufteinw. erhitzt. Für helle Firnisse wird harzsaures Bleimangan, für Firnis, der keine Abscheidung giebt, geschm. harzsaures Mn benuzt. Vollständig auf kaltem Wege wird Firnis bereitet durch Lösen von geschmolzenem harzsauren oder leinölsauren Mn oder leinölsauren Bleimangan in Terpentinöl (1:2 oder 2:3) und Einrühren in Leinöl. Bei Analyse der Präparate kann das l. Pb des in Chlf. gel. Siccativs nicht durch Einäschern des Lösungsrückstandes erhalten werden, da das Chlf. erst bei Glühhitze sich völlig aus dem Harz verflüchtigt, und

hierbei der gröfste Teil des Pb als $PbCl_2$ sich verflüchtigt. (Z. Angew. Ch. **1896**. 531—36. 1/9. Lab. d. chem. Fabrik Dr. F. WILHELMI.) SCHMITZ-DUMONT.

James Walker u. **James R. Appleyard**, *Absorption verdünnter Säuren durch Seide.* Färbt man Seide mit Pikrins., so wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, der von der ursprünglichen Verteilung der Materialien unabhängig ist. Ist *s* die Konzentration der Pikrins. in der Seide beim Gleichgewichtszustand, *w* die Konzentration im W., so ist $\frac{s}{\sqrt[n]{w}}$ = konstant. *n* ist gröfser, als 1, und daraus müfste nach der Theorie der „festen Lösungen" gefolgert werden, dafs das Molekulargewicht der Pikrins. im W. gröfser ist, als in der Seide. Das ist aber unmöglich, weil das Molekulargewicht der Pikrins. in W. der einfachen Formel entspricht. Aus einer Lsg. in Benzol oder Kohlenstofftetrachlorid wird Pikrinsäure von Seide nicht aufgenommen, wohl aber aus einer Lsg. in Ä. und Aceton und noch leichter aus einer solchen in A. Färbt man Seide gleich stark aus wss. und alkoh. Lsg., so stehen die Konzentrationen der mit der Seide im Gleichgewicht befindlichen Lsgg. angenähert im Verhältnis der Löslichkeiten von Pikrins. in W. und A. Aromatische SS. werden von Seide sehr stark absorbiert, nichtaromatische Säuren weniger. In jeder von beiden Klassen von SS. besteht ein angenäherter Parallelismus zwischen der Stärke der SS. und der Gröfse der aufgenommenen Säuremenge. Der Zusatz von Calciumbenzoat zu einer Lsg. von Benzoës. vermindert, wie die Stärke der S. auch deren Absorption durch Seide. Wenn die Färbung in einer einfachen chemischen Addition des Farbstoffes zur Seide bestände, würde aus der Theorie der Massenwirkung folgen, dafs die Konzentration der Lsgg. beim Gleichgewicht bei gegebener Temperatur konstant sein müfste u. unabhängig von den Mengen des angewandten Materials. Beim wirklichen Färben ist diese Konstanz nicht vorhanden; dagegen wurde sie experimentell bestätigt beim „Färben" von Diphenylaminbraun mit Pikrins. in wss. Lsg. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74**. 105. 28/8.) BODLÄNDER.

G. J. W. Bremer, *Der Entflammungspunkt von Petroleum.* Vf. berichtet drei Verss. mit „Standart Oil", welche zeigen, dafs nach Abdestillieren von etwa zehn Gewichtsprozenten gemäfs dem Vorschlag von LOBRY DE BRUYN (**96**. I. 1117) der Entflammungspunkt zwar von etwa 22° auf >40° erhöht, die Lichtstärke beim Verbrennen in gewöhnlichen Lampen jedoch um 20—25% vermindert wird. Anschliefsend polemisiert Vf. gegen die von LOBRY DE BRUYN aus der Statistik der Feuerbrände auf Gefährlichkeit eines Petroleums mit niedrigem Entflammungspunkt gezogenen Schlüsse. (Vergl. KISSLING, **96**. I. 1182.) (Z. Angew. Ch. **1896**. 494—97. 15/8. Rotterdam.) SCHMITZ-DUMONT.

Patente.

J. J. Hood u. **A. G. Salamon**, London, *Herstellung von Alkalicyaniden.* Man erhält Alkalicyanide durch Glühen eines Gemisches von Alkalicarbonat u. Zink, über welches Ammoniakgas hinstreicht:

$$NH_3 + Na_2CO_3 + Zn = NaCN + NaHO + ZnO + H_2O.$$

Durch Beigabe von etwas Kohle wird das gebildete Ätzalkali u. das Zinkoxyd in Alkalicarbonat und Zink, d. h. in die Ausgangsmaterialien, zurückgeführt. (Patentbl. 17. 516. DRP. 87613. 4/9. 94.)

Schlufs der Redaktion: den 22. Sept. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 16. 14. Oktober.

Apparate.

Th. Lohnstein, *Über eine einfache Substitutionswage.* Nach dem Prinzip seiner Aräometer (**96**. I. 457) hat Vf. die Wage Fig. 73 konstruiert. Der in dem mit ausgekochtem, destilliertem W. gefüllten Gefäfs *C* befindliche Schwimmkörper besteht aus den zwei Hohlkörpern *K* und K_2. K_2 ist mit einem kurzen Ansatz versehen, dessen

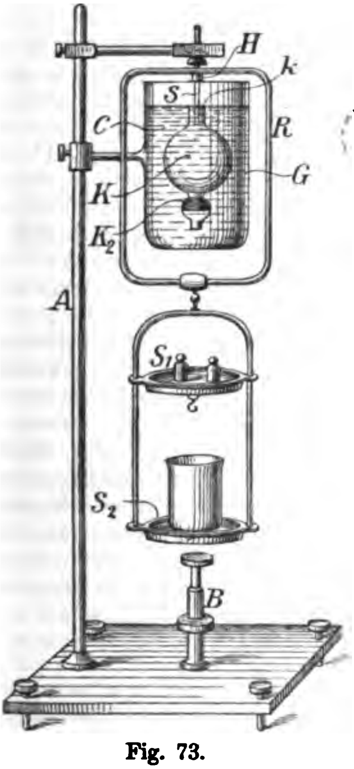


Fig. 73.

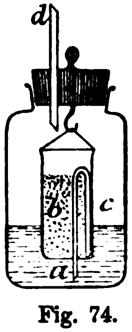


Fig. 74.

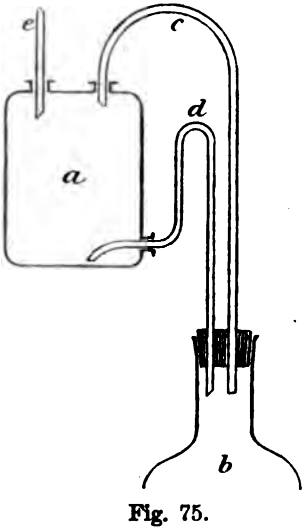


Fig. 75.

Öffnung so eng ist, dafs das in K_2 befindliche Bzl. nicht ausfliefsen kann. Die Bzl.-Füllung von K_2 kompensiert den Einflufs der kleinen, während der Wägungen auftretenden Temperaturschwankungen. Bei *k* zeigt der Hals von *K* die scharfe Kante, deren Zusammenfallen mit der Wasseroberfläche die Äquilibrierung der Wage anzeigt. Die Aufhänngung der Schalen mittels der Hülse *H* auf den in den Hals von *K* eingekitteten Stift *S* ist aus der Fig. 73 ersichtlich. Für eine Tragfähigkeit von 100 g

hat K ein Volum von 180—190 ccm, K_2 ca. 35 ccm. Die Wage wägt auf 1 mg genau, vorausgesetzt, dafs die Temperaturänderung während der zwei erforderlichen Wägungen $^1/_{10}$° C. nicht überschreitet. Der App. wird geliefert von **L. Reimann**, Mechanische Werkstätte, Berlin SO. (Chem.-Ztg. **20**. 572—74. 18/7.) SCHMITZ-D.

Emil Marx, *Neue Laboratoriumsapparate.* 1. Einfacher Extraktionsapparat. Fig. 74. Eine weithalsige Flasche *a* dient zur Aufnahme des Lösungsmittels, ein Becherglas *b*, in dessen Boden Heber *c* eingelötet ist, enthält die Substanz. *b* hängt mittels Platindraht an den Propfen der Flasche. Rohr *d* führt zum Rückflufskühler. — 2. Einfacher Extraktionsapparat für gröfsere Quantitäten. Fig. 75. *a* ist eine WOULFF'sche Flasche zur Aufnahme der Substanz, Kolben *b* enthält das Lösungsmittel, *c* ist Dampfübersteigrohr, *d* ist Überlaufrohr (Heber), *e* führt zum Rückflufskühler. (Chem.-Ztg. **20**. 616. 5/8. Hongkong.) V. SODEN.

J. C. Boot, *Pyknometer zum Gebrauch bei höheren Zimmertemperaturen.* Das gebräuchliche Pyknometer (Fig. 76) hat den Übelstand, dafs beim Wägen etc. Fl. durch die Kapillare ausfliefst, wenn die Zimmertemperatur erheblich höher ist als die Normaltemperatur (15° C). Diesem Übelstande hilft ein doppelwandiges Pyknometer mit luftleerem Zwischenraume (Fig. 77) ab. Handhabung: die bei 15° zu untersuchende Fl. wird in einer 50 ccm-Flasche auf 12° gebracht. Man schüttelt die Fl., spült das Pyknometer mit 5 ccm Fl. aus u. füllt dann auf mit ca. 20 ccm. Dann giefst man diese 20 ccm wieder in die Flasche zurück u. liest die Temperatur ab. Ist letztere z. B. 14,7°, so giefst man nochmals 20 ccm in das Pyknometer und zurück; war die Temperatur dann 14,8° geworden, so giefst man wieder 20 ccm in das Pyknometer und zurück in die Flasche und so fort, bis die Temperatur der Fl. 15° geworden ist. Wenn man nun den App. bis zum Überlaufen mit Fl. füllt und den Stopfen aufsetzt, so dafs ein Teil der Fl. durch die Kapillare austritt, dann kann man annehmen, dafs in diesem Augenblicke die Temperatur des Glases und der Fl. 15° ist. Man kann dann die äufsere Wandung des Pyknometers abtrocknen u. das Gewicht feststellen, ohne dafs eine Spur Fl. durch die Kapillare ausfliefst. — Der App. wird angefertigt von CHRIST. KOB & Co. in Stützerbach und EIMER and AMEND, New-York. (Chem.-Ztg. **20**. 616. 5/8.) V. SODEN.

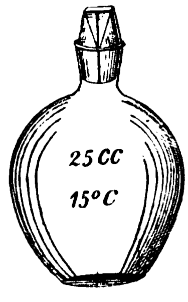


Fig. 76.

Fig. 77.

R. Zaloziecki, *Über eine neue Methode der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Flüssigkeiten.* Vf. benutzt zur Bestimmung von D. das Verhalten der Niveaus zweier miteinander kommunizierender Fll., welche natürlich nicht miteinander mischbar sein dürfen. Die eine ist die Mafs- oder Normalflüssigkeit (W. oder bei in W. l. Körpern ein Mineralöl vom D. etwa 0,800); in der anderen soll D. bestimmt werden. Das Gleichgewicht zweier kommunizierender Fll. hängt vom D. derselben ab, und zwar sind die Unterschiede der Flüssigkeitsstände proportional der Höhe der Flüssigkeitssäulen. Vf. mufste also den Flüssigkeitssäulen eine entsprechende Länge geben, um eine hinreichende Genauigkeit zu erzielen. Der vom Vf. konstruierte App. besteht in seiner vervollkommneten Form aus einem U-förmig ge-

bogenen gläsernen Doppelrohr von 5 mm innerem Durchmesser und 700—800 mm Länge. Der eine Schenkel trägt unten einen Glashahn, dessen Querbohrung genau der Weite des Schenkels entspricht, und unmittelbar oberhalb des Hahnes den Nullpunkt einer Millimeterteilung, die bis über 500 reicht. Der ganze App. steht in einem mit W. gefüllten Gefäfs behufs Temperaturregulierung. Die Genauigkeit des App. in dieser Form ist = 0,0005. Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, dafs man zunächst in den nichtkalibrierten Schenkel bei geschlossenem Hahn eine gewisse Menge Mafsflüssigkeit bringt und dieselbe durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes so weit im anderen Schenkel hochsteigen läfst, bis eben die Bohrung des Hahnes angefüllt ist. Die Höhe der Fl. im nichtkalibrierten Schenkel ist vom D. der Fl. abhängig und leicht zu bestimmen. In den kalibrierten Schenkel mifst man etwa 500 mm der zu untersuchenden Fl. ein, öffnet sodann den Hahn und liest die eingetretene Niveaudifferenz ab. Man multipliziert die Millimeterzahl mit 2 und addiert oder subtrahiert von dem bekannten D. der Mafsflüssigkeit, je nachdem das gesuchte D. gröfser oder kleiner ist, als das der Mafsflüssigkeit. Damit jedes $^1/_2$ mm thatsächlich 0,001 des zahlenmäfsigen Ausdruckes des D. entspricht, ist eine kleine Korrektur für die Normallänge der Flüssigkeitssäule an jedem App. anzubringen, da zwischen Wandung und Fl. eine Reibung eintritt, und die beiden Flüssigkeitssäulen infolge der verschiedenen Höhe von verschiedenem Luftdruck beansprucht werden. (Z. Angew. Ch. **1896**. 552—56. 15/9.) HAEFCKE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Sehrwald, *Das Verhalten der Halogene gegen Röntgenstrahlen.* Bei der Bedeutung, die einem Teil der Halogene für den Aufbau der tierischen u. pflanzlichen Gewebe zukommt, glaubte Vf., dafs es von Interesse sein müsse, das Verhalten dieser Elemente den Röntgenstrahlen gegenüber festzustellen. Vf. schliefst aus seinen Beobachtungen, dafs Chlor (als Chlorwasser benutzt), Brom und Jod für die Röntgenstrahlen in hohem Mafse undurchlässig sind; diese Eigenschaft ist an das Atom der Halogene gebunden und nicht etwa eine Folge der Atomgruppierung im Molekül. Infolge dessen zeigen alle chemischen Verbb. der Halogene eine Undurchstrahlbarkeit für X-Strahlen, die dem Prozentgehalt an Halogenen entspricht. „Die Röntgenstrahlen ermöglichen somit für Stoffe, die in ihrer Verb. nur schattengebendes, chemisches Element enthalten, eine gewisse, wenn auch beschränkte, qualitative und selbst quantitative chemische Analyse und lassen in manchen Fällen Verfälschungen leicht und sicher nachweisen". Es giebt eine Reihe wasserklarer, für Licht völlig durchlässiger Fll., die wegen ihres hohen Halogengehaltes für X-Strahlen fast ganz undurchgängig sind, und daher eine Art Filter für diese Strahlen darstellen. Hierher gehört die Salzs., das Chlf., CCl_4 und $CHBr_3$, welches letztere selbst in dünnster Schicht einen intensiv schwarzen Schatten liefert, der sich von demjenigen einer gleich dicken Metall-, z. B. Messingplatte, kaum unterscheidet. Das Cyan ist trotz seiner chemischen Ähnlichkeit mit den Halogenen doch für X-Strahlen leicht durchlässig, wie es auch seine chemische Zus. als rein organischer Körper erwarten liefs. Die vier Grundelemente der organischen Verbb., C, H, O u. N, sind für X-Strahlen fast völlig durchlässig, nur N absorbiert einen etwas gröfseren Anteil der Strahlen. Vf. glaubt daher, dafs der Schatten, den tierische Weichteile werfen, neben dem Eisengehalte des Hämoglobins und der Alkalimetalle zum grofsen Teil auf ihrem Chlorgehalte beruhe. Von den übrigen sogen. Metalloiden warfen P, S, noch mehr As u. Sb, intensive Schatten, hingegen viel weniger das Bor. Auch CS_2 liefs wenig von den X-Strahlen hindurchtreten; Na ergab gegenüber dem K und Ca nur einen verhältnismäfsig geringen Schatten. Eine weitere Ähnlichkeit zwischen den Metallen u.

Halogenen gegenüber den Röntgenstrahlen zeigt sich auch darin, dafs die letzteren die Entladung elektrischer Körper beschleunigen; ähnlich wie im Quecksilberdampf ist diese Beschleunigung auch im Gas der Halogene eine sehr bedeutende.

Schliefslich sei noch ein vom Vf. angestellter physikalischer Vers. erwähnt, der zwar aufser Zusammenhang mit dem Thema steht, aber eine weitere Differenz der X-Strahlen gegenüber den Licht- und Wärmestrahlen ergiebt. Jene Strahlen vermögen nicht, wie diese, das CROOKES'sche Radiometer in Umdrehung zu setzen; die Kathode der Vakuumröhre dreht nur den ihr zunächst stehenden Aluminiumflügel so weit, bis er ihr genau gegenüber steht, infolge der Polarisation, die sie auf das Al ausübt. (Dtsch. med. Wchschr. **22**. 477—80. Freiburg i. B.) PROSKAUER.

H. B. Dixon und **H. Brereton Baker**, *Die chemische Inaktivität der Röntgenstrahlen.* Die Vff. haben geprüft, ob die RÖNTGEN-Strahlen gewisse Rkk. einleiten oder beschleunigen oder verlangsamen können. Die Resultate waren immer negativ. Es wurde das Verhalten folgender Stoffe geprüft: Kohlenoxyd mit Sauerstoff (trocken u. feucht), Wasserstoff mit Sauerstoff, Wasserstoff mit Chlor, Kohlenoxyd mit Chlor, Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd, Lsgg. von Natriumsulfit mit Sauerstoff, langsame Oxydation des Phosphors, Zers. von Wasserstoffsuperoxyd. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News **74**. 121. 4/9.) BODLÄNDER.

Hans Wislicenus, *Über „aktivierte" Metalle (Metallpaare) und die Verwendung des aktivierten Aluminiums zur Reduktion in neutraler Lösung.* Allgemeiner Teil. In der Einleitung bespricht Vf. die Eigenschaften von Legierungen, welche mit gewöhnlichen Lsgg. vergleichbar sind und in chemischer Beziehung gegen Agenzien manchmal widerstandsfähiger sind, als ihre Komponenten. Die Metallverbb., in welchen durch Austausch der Affinitäten die Komponenten ihre chem. Wirkungen eingebüfst haben, bleiben manchmal als kryst. Pulver beim Auflösen der Legierungen zurück. Diesen wenig aktiven Legierungen und Verbb. der Metalle stellt Vf. die sogen. „aktivierten Metalle" gegenüber. Diese bilden sich, wenn Metalle in innigster, molekularer Berührung und gleichzeitig in Verb. mit zers. Fll. stehen. Es bestände also bezüglich der chem. Aktivität die Reihe: 1. Metallverbb., sehr indifferent, Metall chemisch verbunden. — 2. Legierungen = metallische Lsgg., welche ziemlich indifferent sind. — 3. Aktivierte Metalle (Metallpaare), sehr aktive Kontaktkombinationen. — 4. Galvanische Elemente.

Die *Theorie der aktivierten Metalle*, deren Bedeutung erst von GLADSTONE und TRIBE hervorgehoben wurde, wird in dem folgenden Kapitel vom Vf. nach der Beleuchtung des Wesens dieser Erscheinungen im Lichte der modernen Elektrochemie eingehender besprochen. Nach NEUMANN (**94**. II. 143) ist die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle die folgende: Mg, **Al**, Mn, Zn, Cd, Th, Fe, Co, Ni, Pb, **H**, Bi, As, Sb, Sn, Cu, **Hg**, Ag, Pd, Pt, Au. — Durch Berührung eines links vom H mit einem möglichst entfernt stehenden Metall (z. B. + Mg.Au —) entsteht ein System, welches Energiebewegungen leicht auslösen kann. Beim Berühren eines solchen Metallpaares mit W. oder einer zers. Fl. setzt sich der Energiestrom in Bewegung. Ein solches aktiviertes Metall hat viel Ähnlichkeit mit einem galvanischen Element, man kann aber nicht (höchstens im Anfang) einen elektrischen Strom damit erzeugen. Das weniger elektropositive Metall wirkt nur als Katalysator. Al setzt sich z. B. sehr langsam mit W. um, während eine geringe, kaum nachweisbare Menge Hg die Rk. sehr heftig gestaltet. — Bezeichnet wird ein solches aktiviertes Metall mit z. B. Al(Hg). Das Kupferzinkpaar von GLADSTONE u. TRIBE wirkt ganz analog. Das aktivierte Aluminium Al(Hg) hat kräftigere Wirkungen als jenes Paar. — Eine Reihe von bekannten Beobachtungen werden vom Vf. noch zur Stütze seiner Anschauungen mitgeteilt, darauf folgen eine kritische Besprechung der bisherigen Litteratur und einige Angaben über Verss. zur Reduktion in neutraler Lsg.

Spezieller Teil. *Das aktivierte Aluminium und seine Anwendungen* (vergl. Wislicenus u. Kaufmann, **95.** II. 151. 751). Das aktivierte Aluminium, Al(Hg), wirkt energischer als das Gladstone'sche Zinkkupferpaar. Mittels des Al(Hg) lassen sich ferner Al-Salze schwacher SS. darstellen. — Vf. teilt noch einige Unterss. mit über das Aufsaugen der Reduktionsprodd. durch den entstehenden Thonerdeschlamm. Basische Stoffe, z. B. Anilin, werden besser zurückgehalten, als saure oder neutrale. Vielleicht entstehen Aluminate organischer Basen. — *Bereitung des aktivierten Aluminiums* (vgl. **95.** II. 151. 751). Ganz wasserfrei wird das Al(Hg) am besten durch Anwendung absolut-alkoh. Quecksilberchloridlsg. oder ätherischer Lsg. gewonnen. — *Reduktionsversuche.* Aus seinen Verss., welche genau beschrieben werden, zieht Vf. die Schlufsfolgerung, dafs das Al(Hg) sehr gut zur Reduktion in neutraler Lsg. verwendbar ist. „Es wurde gut befunden zur Reduktion der Nitrokörper sowohl zu Aminen, als auch zu den empfindlichen Hydroxylaminen, zur Reduktion der Ketone im allgemeinen, zur Reduktion der Ketonsäureester ohne Verseifung, der Diketone, der Säureamide, resp. -anilide, zur Resubstitution der Halogene in empfindlichen Verbb., zur Hydrierung der Azogruppe. Dagegen ist Al(Hg) nicht geeignet zur Hydrierung aromatischer Kerne oder Doppelbindung in offenen Kohlenstoffketten, zur Reduktion von Nitrilen u. Verbb., die durch Al vertretbaren Wasserstoff besitzen." (J. pr. Chem. **54.** 18—65. 27/8. Würzburg, Karlsruhe, Tharandt.) Hesse.

H. Arctowski, *Einige Bemerkungen über die Lösbarkeit fester Körper in Gasen.* Es wird darauf hingewiesen, dafs die Sublimation der festen Körper in Gasen als eine Auflösung betrachtet werden kann. Da nach Dalton die Moleküle eines Gases weder eine Anziehung, noch eine Abstofsung auf die Moleküle eines anderen Gases ausüben, so liegt in der Verdampfung fester Körper in Gasen ein rein physikalischer Lösungsprozefs vor, der frei von den in Fll. auftretenden störenden chemischen Vorgängen ist. Die Lösbarkeit fester Körper in Gasen ist somit in erster Linie zum Studium der physikalischen Gesetze von Lösungsvorgängen geeignet. Durch Ausdehnung dieser Studien auf überhitzte Dämpfe u. stark komprimierte Gase könnten dann weiter diese Gesetze schrittweise bis in den Zustand der flüssigen Materie verfolgt werden. (Z. Anorg. Ch. **12.** 413—16. [22/5.] Lüttich. Inst. f. allgemeine Chem.) Schmitz-Dumont.

F. Salomon, *Über eine einfache Methode zur Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum.* Man hängt im Wägekasten horizontal den vom Vf. konstruierten Luftgewichtmesser auf, so dafs es durch eine leise Bewegung (wegen Adhäsion des Hg-Fadens) eingestellt werden kann. Das Instrument besteht aus einem an jedem Ende eine Hohlkugel tragenden Thermometerrohre, deren eine offen ist. Durch einen kurzen Hg-Faden wird ein Quantum trockener Luft abgeschlossen, welches den Hg-Faden auf einer doppelten Skala verschiebt. Die Skala giebt das Luftlitergewicht in Grammen und das Luftvolum in $^1/_{1000}$ des Volums bei 760 mm Druck und 0°. Die Luftfeuchtigkeit kann vernachlässigt werden. Man liest an dem Instrument das Luftlitergewicht der Luft im Wagekasten ab und berechnet in bekannter Weise aus dem Volum des zu wägenden Körpers und dem der Gewichte das wahre Gewicht. (Z. Angew. Ch. **1896.** 529—31. 1/9.) Schmitz-Dumont.

Raoul Varet, *Thermische Untersuchungen über Doppelchloride. Merkurichlorid* bildet mit anderen Metallverbb. Doppelchloride vom Typus $2HgCl_2.MCl_2 + nH_2O$ und $HgCl_2.MCl_2 + nH_2O$. Alle diese Verbb. werden durch Dialyse mehr oder weniger dissociiert. Aus seinen thermochem. Unterss. folgert Vf.: I. Die Doppelverbb. von $HgCl_2$ mit anderen Chloriden zeigen im gel. Zustande Bildungswärmen von derselben Gröfsenordnung für eine und dieselbe Reihe der Doppelsalze. Die Bildung von Verbb. mit ähnlichen Metallchloriden bewirkt fast gleiche thermische

Effekte. Die Dialyse ergiebt, daſs diese Salze in Lsgg. teilweise dissociiert sind, wodurch die Resultate der thermochemischen Unters. erklärt werden. Diese Doppelsalze können daher als Derivate von komplexen, unbeständigen SS., wie z. B. $Hg_2Cl_6H_2$ und $HgCl_4H_2$, betrachtet werden. — II. Die Doppelsalze, welche die Chloride von Cu, Cd etc. bilden, werden durch Dialyse dissociiert. Ihre Bildungswärme im gel. Zustande ist sehr gering, die erhaltenen Zahlen entfernen sich nicht weit von den Versuchsfehlern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 421—23. [31/8.*].) Hesse.

Anorganische Chemie.

A. Schuller, *Beitrag zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Arsens.* 1. *Tetraarsentrisulfid,* As_4S_3 (75,76% As, 24,24% S). Zur Darst. wurde Realgar, As_2S_2, mit Arsenstaub im Überschuſs zusammengeschmolzen u. das zerkleinerte Prod. im Vakuum einem Sublimationsprozeſs unterworfen oder mit Schwefelkohlenstoff gereinigt. Die schlieſslich erhaltene, konstante Verb. ist bei gewöhnl. Temperatur gelb mit einem Stich in Orange u. wird bei höherer Temperatur dunkler orangefarbig. D^{19}. 3,60. Rhombische Krystalle in — dem Anscheine nach — einer labileren und einer stabileren Modifikation. — 2. *Hexaarsenmonosulfid.* Bei der unter 1. erwähnten Sublimation beobachtete Vf. auſser überschüssigem As noch braune Flocken u. glaubt, eine Verb. As_6S erhalten zu haben, indem er in ein- und demselben Raume As_4S_3 geschmolzen erhielt und As verflüchtigte. Gewisse Erscheinungen lassen vielleicht sogar auf die Existenz noch einer weiteren Verb. schlieſsen. — 3. *Realgar und Auripigment.* Im luftleeren Raume verflüchtigt sich Realgar schon vor der Schmelzung in erheblichem Maſse, während der Sublimation entstehen schöne, bis über 10 mm groſse Krystalle. Durch langsames Einströmen von Luft oxydiert sich das Prod. oberflächlich unter Erwärmung. Das Auripigment ist weniger flüchtig. Auffallende Verflüchtigung findet nur nach dem Schmelzen mit Beginn der Destillation statt. Die Oberfläche des Glasrohrs überzieht sich dann mit einer dünnen, glasartigen Schicht, die sich bis zu den kältesten Teilen verbreitet und in dünneren Partien farbenspielend ist. Diese letztgenannte Erscheinung fehlt bei As_6S, As_4S_3 u. As_2S_2. Nach den Unterss. des Vf.'s bildet sich aus Realgar durch Einw. von Luft u. Licht auſser As_2S_3 u. As_2O_3 auch As_4S_3. Realgar ist in Schwefelkohlenstoff u. Bzl. besonders in höheren Temperaturen etwas l., Auripigment weist selbst bei 150° noch keine Andeutung von Auflsg. auf. (Mat. és term. tud. Értesitö 1894. **12**. 255—61. Budapest; Z. Krystall. **27**. 97. 4/9. Ref. Schmidt.) Hazard.

Le Roy W. Mc. Cay, *Über Sulfoxyarsenate.* Veranlaſst durch die Publikation von Weinland und Rumpf (**96**. I. 1092) macht Vf. einige Mitteilungen über die Resultate seiner Arbeiten in den letzten Jahren im Gebiete der Sulfoxyarsenverbb. Es gelang ihm, das tertiäre Natriumsalz der Orthomonosulfoxyarsens. in beliebiger Menge und schön krystallinisch folgendermaſsen zu erhalten: Ein inniges Gemenge von As_2S_3 und S (1 : 1) wird 8—10 Minuten im groſsen Porzellantiegel bei gelinder Wärme geschmolzen, die Schmelze fein pulverisiert u. in einem gut verkorkten, von Eiswasser umgebenen Kolben 24 Stdn. mit Natronlauge (1 NaOH : 7 H_2O) digeriert. Die vom Unl. abfiltrierte klare Fl. wird in ein gleiches Vol. 95%ig. A. langsam eingegossen, wobei sich das Natriumsulfoxyarsenat sofort als hellgelbes Öl ausscheidet. Man stellt den Kolben mit Inhalt in Eiswasser, worauf das Salz krystallisiert. Man wäscht mit möglichst kleinen Mengen von 50%igem A. und reinigt durch Lösen in wenig W. und Eingieſsen in das gleiche Volum A. Die Analyse ergab $Na_3AsO_3S + 12H_2O$. Das in gleicher Weise dargestellte Kaliumsalz wollte nicht krystallisieren. — Durch Wechselwirkung von Preis'schem Salz und den Hydroxyden, bezw. den mit Alkali versetzten Chloriden der Metalle der alkalischen Erden werden natron-

haltige Verbb. erhalten, welche der Formel $R_2Na_2(AsO_3S)_2 + xH_2O$ entsprechen. Das lufttrockene Bariumsalz enthielt $17H_2O$. — Vf. ist der Ansicht, dafs die Struktur der Orthomonosulfoxyarsens. höchstwahrscheinlich $S{=}As{\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}}$ ist wegen ihres Verhaltens gegen Mineralss. Wäre die Struktur etwa $O{=}As{\begin{smallmatrix}\diagup SH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}}$, so müfste sich beim Behandeln mit Mineralss. H_2S entwickeln. Möglicherweise liegt eine Isomerie vor. (Chem.-Ztg. **20**. 722. 16/9. Princeton. New-Jersey.) HAEFCKE.

L. A. Hallopeau, *Zirkonowolframverbindungen.* Die gelatinöse Zirkons. bildet mit der Wolframs. ähnliche Verbindungen wie die Kiesels.: Kaliumsalz der *Zirkonodeciwolframsäure*, $10WO_3.ZrO_2.4K_2O + 15H_2O$. Gelatinöse Zirkons., durch Fällung von Kaliumfluozirkonat mit Kali erhalten, löst sich in einer sd. Lsg. von Kaliumparawolframat auf. Beim Konzentrieren des Filtrates im Vakuum scheidet sich ein krystallinischer Nd. ab, der nach dem Umkrystallisieren obige Zus. besitzt. Mikroskopische Krystalle. Die Mutterlaugen scheiden ein Salz der Formel $10WO_3.2ZrO_2.4K_2O + 20H_2O$, sehr kleine, prismatische Krystalle, ab. Man soll nur sehr geringe Mengen des Wolframats verwenden (Wie viel? D. Ref.) u. sehr lange kochen. Beide Salze sind in der Kälte in W. kl.; dagegen reichlich in der Hitze. Durch trockenes Erhitzen werden sie zersetzt. Beim Schmelzen mit Alkalicarbonat bildet sich unter Entbindung von Kohlens. ein Gemisch von Wolframat und Zirkonat. Das Salz $10WO_3.ZrO_2.4K_2O + 15H_2O$ entspricht dem Silikowolframat $10WO_3.SiO_2.4K_2O + 17H_2O$, welches MARIGNAC auf anderem Wege erhielt. Beim Kochen von Kaliumparawolframat mit gelatinöser Kiesels. entsteht die Verb. $12WO_3.SiO_2.4K_2O + 14H_2O$. — Auf analogem Wege wie das Kaliumsalz bildet sich ein saures Ammoniumsalz, $10WO_3.ZrO_2.3(NH_4)_2O.H_2O + 13H_2O$, in schönen Krystallen rhomboëdrische Prismen, welche an der Luft schnell verwittern. Die Zus. entspricht der des Silikowolframates, $10WO_3.SiO_2.3(NH_4)_2O.H_2O + 9H_2O$, von MARIGNAC.

Die Zirkonodeciwolframate sind viel unbeständiger, als die entsprechenden Silikoverbb. Mineralss. zersetzen sie sofort unter Abscheidung von Wolframs. Phosphors. scheidet langsam Zirkonphosphat ab. Aus einer Lösung des Ammoniaksalzes fällt Ammoniak ziemlich schnell Zirkons. aus, welche sich nach Verjagen des Fällungsmittels nicht wieder auflöst; ebenso reagiert Kalilauge. Die Mehrzahl der Metallsalze fällt die Lsgg. des Zirkondeciwolframats. Ein Natronsalz konnte nicht erhalten werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 917—23. August.) MEYER.

H. T. Calvert u. **T. Ewan**, *Kolloidale Chromschwefelsäure.* WHITNEY (S. 148) hat gefunden, dafs die von RECOURA durch Erhitzen von Chromsulfat mit 4—6 Mol. Schwefels. erhaltenen Chrompolyschwefelss. wahrscheinlich in den Lsgg. hydrolytisch in die kolloidale S. $Cr_2(SO_4)_3.H_2SO_4$ und freie Schwefels. gespalten sind. Dieses Ergebnis bestätigen Verss. der Vff., die Chrompolyschwefels. durch PASTEUR-CHAMBERLAND'sche Kerzen saugten. Das Filtrat enthielt meist nur eine Spur Chrom und so viel Schwefels., als dem Überschufs der angewandten Lsg. über der Formel $Cr_2(SO_4)_3.H_2SO_4$ entsprach. An der Aufsenseite des Filters hing eine kolloidale, grüne M. der Formel $Cr_2(SO_4)_3.H_2SO_4$. (London Chem. Soc. [14/6.*]; Chem. News **74**. 121. 4/9.) BODLÄNDER.

J. B. Senderens, *Einwirkung von Wasserstoff auf Silbernitratlösungen. Reinigung des Wasserstoffs.* Einige Autoren behaupten, andere verneinen, dafs Silbernitratlsgg. durch H reduziert würden. Vf. hat daher Wasserstoff, welcher in der unten angegebenen Weise gereinigt worden war, durch sd. Silbernitratlsgg. verschiedener Konzentration geleitet, während eine Vergleichslsg. nur erhitzt wurde. Es ergab

sich, dafs das $AgNO_3$ reduziert wurde, und zwar ist die Reduktion um so ... je konzentrierter die Silberlsgg. sind. Die Reduktion dokumentiert sich nicht dadurch, dafs ein Nd. entsteht, während im Vergleichskolben ein solcher ... konstatieren ist, sondern auch dadurch, dafs die Fll. sauer werden, und zwar ... weniger, je verdünnter die Silbernitratlsgg. waren. Bei der Einw. des H auf Silbernitralsgg. wurden analoge Beobachtungen gemacht. — *Reinigung des Wasserstoffs.* Die verschiedenen Angaben der Forscher über die Wirkung des H auf Silberlösungen beruht zum Teil darauf, dafs einige unreinen H angewandt haben. ... schaltete hinter die gewöhnlich angewandten Waschflaschen eine mit Baumwolle gefüllte U-Röhre und eine auf Rotglut erhitzte Kupferröhre ein, andererseits wurde elektrolytisch dargestellter H zu obigen Verss. angewandt. (Bull. Soc. Chim. [3.] **15**. 991—97. 5/9.) H...

Organische Chemie.

L. Brugnatelli, *Über Santonin und einige seiner Derivate.* (*Beiträge zur Kenntnis der Krystallform optisch aktiver Substanzen.*) Vf. weist nach, dafs die ... ANDREOCCI dargestellten Santoninderivate (**95**. I. 786), welche in Lsg. optisch ... sind, in Krystallen aber stets holoëdrische Ausbildung aufweisen, auf Grund ... Verhaltens bei pyroelektrischen und Auflösungsverss. nur scheinbar Ausnahmen der Regel PASTEUR's bilden, nach welcher solche Substanzen nur in denjenigen Klassen von Krystallen, bei welchen keine Deckoperationen zweiter Art möglich ... krystallisieren können. — 1. *Santonin* wird ausschliefslich von pinakoidalen u. ...matischen Formen begrenzt, so dafs nicht ersichtlich ist, ob es dem PASTEUR'schen Gesetz folgt, Vf. verweist aber nun die Krystalle auf Grund von durch Ä. u. ... äther hervorgerufenen Ätzerscheinungen in die hemiëdrische Klasse des rhombischen Krystallsystems. — 2. *Äthylisodesmotroposantonin*, Formel I., monoklin (hemi... Klasse), 0,2718 : 1 : 0,2556, a c = 80° 20'. Beobachtet: {001}, {010}, {110}, {111}, ... {1$\bar{1}$0}, {1$\bar{1}$1}. Spaltbarkeit nach {100}. Starke, negative Doppelbrechung. Der hemimorphe Charakter der nach {010} dünntafeligen, nach der c-Axe gestreckten Krystalle geht aus dem fast beständigen Auftreten von {111} mit den einzigen Flächen ... und ($\bar{1}$1$\bar{1}$) hervor; daneben wurden aber auch vollkommen holoëdrische Krystalle beobachtet. Nach pyroelektrischen Verss. ist die Symmetrieaxe polar mit dem ... Pol rechts. — 3. *Rechts- und Linkssantonigsäureäthyläther*, Formel II., monoklin (hemimorphe Klasse), 0,5628 : 1 : 0,6959, a c = 71° 28'. Beobachtet: {100}, {001}, ... {110}, {120}, {011}, {$\bar{1}$21}, {010}, {1$\bar{1}$0}, {1$\bar{2}$0}, {0$\bar{1}$1}, {$\bar{1}$$\bar{2}$1}, {0$\bar{1}$0}. Dem äufseren Habitus nach herrscht fast stets holoëdrische Symmetrie, erst in neuerer Zeit wurden aus ... und HCl Krystalle mit hemimorpher Ausbildung erhalten. Die Krystalle sind farblos, glasglänzend, nach der Symmetrieaxe gestreckt, manchmal nach (001), manchmal nach ($\bar{1}$01) tafelförmig ausgebildet. Vollkommene Spaltbarkeit nach (001). Starke positive Doppelbrechung. Aus pyroelektrischen Verss. (bei Krystallen der rechtsdrehenden Modifikation analoger Pol rechts, bei solchen der linksdrehenden links), sowie aus auf ($\bar{1}$01)-Flächen durch sanften Druck auf mit A. befeuchtetem Filtrierpapier leicht zu erhaltenden Ätzfiguren, geht der hemimorphe Charakter mit Sicherheit hervor. — 4. *Racemischer Santonigsäureäthyläther*, Formel III., triklin (holoëdrische Klasse), 1,6891 : 1 : 0,7930, b c = 92° 59', a c = 112° 3', a b = 85° 25'. Beobachtet: {100}, {010}, {001}, {210}, {101}, {$\bar{1}$01}, {111}, {1$\bar{1}$1}, {$\bar{1}$11}. Aus Essigäther und aus A. kleine, stark glänzende Krystalle von prismatischem Habitus und manchmal tafelförmig nach {010}. Keine Spaltbarkeit. — 5. *Rechts- und Linksbromsantonigsäureäthyläther*, Formel IV., rhombisch (hemiëdrische Klasse), 0,5317 : 1 : 1,06... Beobachtet: Rechtsäther: {001}, {110}, {011}, {021}, {221}; Linksäther: {001}, {110}, {011}, ...

$\{021\}$. Die nach a gestreckten Krystalle besitzen entweder tafelartigen ($\{001\}$) oder prismatischen Habitus. Starke, positive Doppelbrechung. — 6. *Linksdrehende Desmotroposantonigsäure*, Formel V., monoklin (hemimorphe Klasse), 2,7497 : 1 : 2,0535, a c = 80° 2′. Beobachtet: $\{100\}$, $\{\bar{2}01\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$. Nach der b-Axe verlängerte, oft nach (100) tafelförmige, nach $\{\bar{2}01\}$ vollkommen spaltbare Krystalle aus

I. II. III.

$$C_{12}H_{18}<\begin{matrix}OC_2H_5\\ \underbrace{CH(CH_3)CO}_{O}\end{matrix} \qquad C_{12}H_{14}<\begin{matrix}OH\\ CH(CH_3)COO.C_2H_5\end{matrix} \qquad C_{12}H_{14}<\begin{matrix}OH\\ CH(CH_3)COO.C_2H_5\end{matrix}$$

Essigäther, A., Eg. und deren Mischungen. Dieselben sind gewöhnlich zu strahligen Gruppen verwachsen, lassen aber bei Ausbildung an beiden Enden kein Zeichen von Hemimorphismus wahrnehmen, welch' letzterer sich durch Pyroelektrizität (der linke Pol der Symmetrieaxe ist der analoge) u. mit Ä. hervorgerufene Ätzfiguren erweisen läfst. — 7. *Linksdrehende Äthyldesmotroposantonigsäure*, Formel VI., triklin (hemiëdrische Klasse), 1,1269 : 1 : 0,6013, b c = 69° 40′, a c = 130° 47′, a b = 119° 52′.

IV. V. VI.

$$C_{12}H_{13}Br<\begin{matrix}OH\\ CH(CH_3)COO.C_2H_5\end{matrix} \qquad C_{12}H_{14}<\begin{matrix}OH\\ CH(CH_3)COOH\end{matrix} \qquad C_{12}H_{14}<\begin{matrix}O.C_2H_5\\ CH(CH_3)COOH.\end{matrix}$$

Beobachtet: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}00\}$, $\{0\bar{1}0\}$, $\{00\bar{1}\}$, $\{\bar{1}10\}$, $\{01\bar{1}\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{1\bar{1}\bar{1}\}$. Die vollkommene Holoëdrie der immer kleinen, nach der c-Axe säulenförmigen Krystalle wird durch die Ätzfiguren auf $\{010\}$ u. $\{0\bar{1}0\}$ als scheinbar erwiesen, indem letztere darthun, dafs die parallelen Flächen nicht zusammengehören. $(0\bar{1}0)$ zeigt aufserdem eine feine, regelmäfsige Streifung, die auf (010) nie beobachtet wurde. Vollkommene Spaltbarkeit nach (001). — Die unter 2., 3., 6. und 7. aufgeführten Verbb. bieten beim Zerbrechen ihrer Krystalle schöne Phosphoreszenzerscheinungen dar (Triboluminescenz). (Z. Krystall. **27**. 78—90. 4/9. Pavia.) HAZARD.

A. Marshall, *Krystallform des Dibromhydrindons* $C_9H_6Br_2O$. Dargestellt von KIPPING. F. 132°. Krystallisiert aus A., rhombisch, 0,8884 : 1 : 0,8428. Durchsichtige, gelbe, tafelförmige, stark negativ doppeltbrechende Krystalle mit $\{001\}$, $\{110\}$, $\{101\}$, $\{021\}$, $\{011\}$. (J. Chem. Soc. London **65**. 501. 1894. London; Z. Krystall. **27**. 102—3. 4/9. Ref. MIERS.) HAZARD.

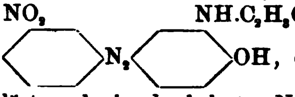
Arthur Richardson u. **Emily C. Fortey**, *Wirkung des Lichtes auf Amylalkohol.* Amylalkohol oxydiert sich in Ggw. von Sauerstoff im Lichte zu Valerians., wobei Wasserstoffsuperoxyd in bedeutenden Mengen als Nebenprod. auftritt. Die Vff. nehmen an, dafs die Rk. erfolgt:

$$2C_5H_{11}OH + 3O_2 = 2C_4H_9.CO_2H + 2H_2O_2.$$

Die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds findet auch statt, wenn jede Spur von Wasserdampf ausgeschlossen ist. Im Dunkeln erfolgt keine Oxydation des Amylalkohols u. auch keine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, auch nicht bei Erwärmung auf 100°. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- u. Isobutylalkohol geben kein Wasserstoffsuperoxyd im Lichte; Oktylalkohol giebt eine deutliche, aber schwache Rk. (J. Chem. Soc. London **69**. 1349—52. Sept.) BODLÄNDER.

Raphael Meldola, **George Harold Woolcott** und **Edward Wray**, *Beiträge zur Chemie der Phenolderivate.* Gelegentlich von Verss. zur Synthese von Eugenol und ähnlichen Stoffen wurden mehrere Substitutionsprodd. von Phenolen dargestellt. *4-Chlor-3-nitrophenol*, F. 126—127°, wurde aus Nitroaminophenol, F. 149—150°, durch Diazotieren und Behandlung mit Kupferchlorür dargestellt. Das Chloraminophenol

konnte nicht dargestellt werden, wohl aber dessen bei 191—192° schm. Benzoylderivat $C_6H_3.Cl.OH.NH.C_7H_5O$. Das Benzoylderivat des Chlornitrophenols, $C_6H_3Cl.NO_2.OC_7H_5O$, hat F. 96—97°, das Acetylderivat hat F. 83—85°. Durch Kochen des salzsauren *o-Aminophenols* mit Eg., Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde das Monoacetylderivat, F. 202—203°, gewonnen, und bei Anwendung eines Überschusses von Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetylderivat F. 123—124°. Dasselbe krystallisierte in einem Falle mit Krystallwasser, $C_6H_4<^{NH.C_2H_3O}_{O.C_2H_3O}.1^1/_2H_2O$, und hat F. 76 bis 77°. Das Monoacetylderivat giebt mit m-Nitrodiazobenzol einen Azokörper,



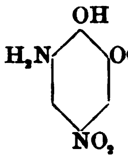
der bei 251—252° unter Zers. schm., sich in wss. Alkali löst und ein dunkelrotes Natriumsalz bildet, das nur bei Ggw. von überschüssigem Alkali beständig ist. Es gelang nur schwierig, durch Abspaltung der Acetylgruppe kleine Mengen einer basischen Azoverb. zu isolieren. Durch Nitrierung von Diacetyl-o-aminophenol entsteht die bei 187° schm., in weifsen Blättern krystallisierende Verb. $C_6H_3.NO_2.OC_2H_3O.NH.C_2H_3O$. Eine Acetylgruppe wird schon bei der Auflösung in k. Natronlauge abgespalten, die zweite beim kurzen Kochen; es scheidet sich *Nitroaminophenol*, F. 201—202°, ab, identisch mit dem durch FRIEDLÄNDER u. ZEITLIN (**94**. I. 467) dargestellten *5-Nitro-2-aminophenol.* Nitriert man das Diacetylderivat zu lange, so entsteht eine bei 147° schm. Dinitroverb. Durch Behandlung nach SANDMEYER wurde das 5-Nitro-2-aminophenol in *2-Chlor-5-nitrophenol*, F. 118—119°, umgewandelt, dessen Benzoylderivat bei 127—128° schmilzt.

Das durch Behandlung von Phenol in Eg.-Lsg. mit einem Molekül Brom entstandene Gemisch von o- und p-Bromphenol wurde in k. Salpeters., D. 1,42, gelöst. Es wird hierbei hauptsächlich das o-Bromphenol angegriffen, und es entsteht *2-Brom-4,6-dinitrophenol*, F. 118—119°. Durch Behandlung mit Ammoniumsulfid geht diese Verb. in *2-Brom-4-nitro-6-aminophenol*, F. 162—163°, über, dessen Acetylderivat bei 194—204° unter Zers. schmilzt. Durch Erhitzen des Acetylderivates mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das bei 146—147° schm. Anhydrid $C_6H_2Br.NO_2<^N_O>C.CH_3$. Durch Behandlung mit Ätzkali und Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. entsteht aus dem Acetylderivat der Methyläther, das *Bromnitro-o-anisidin*, $C_6H_2Br.NO_2.NH_2.OCH_3$, F. 120—121°. Setzt man eine Lsg. von Natriumnitrit zu einer Lsg. des salzsauren Bromnitroaminophenols, so entsteht ein gelbes, bei 152—153° schm. Diazoxyd, $C_6H_2Br.NO_2<^{N_2}_O>$.

Aus 4-Nitro-2-aminophenol wurde durch Behandlung nach dem SANDMEYER'schen Prozefs *2-Chlor-4-nitrophenol* dargestellt. Dessen Acetylderivat hat F. 63°, das Benzoylderivat F. 135°. Aus dem Acetylderivat erhält man durch Nitrierung und nachfolgende Verseifung das von GRIESS dargestellte 2-Chlor-4,6-dinitrophenol, F. 111 bis 112°, und aus diesem das 2-Chlor-4-nitro-6-amidophenol, F. 160°. — *4-Brom-2-nitroanisol* wurde durch Bromierung von o-Nitrophenol u. Methylierung des Silbersalzes erhalten und durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in *4-Brom-2-aminoanisol* = *Bromanisidin*, F. 97—98°, übergeführt. Daneben entsteht noch eine kleine Menge einer bei 135° schm. Base, die aus der wss. Mutterlauge des Bromanisidins gewonnen werden kann und wahrscheinlich zur Benzidin- oder Semibenzidinreihe gehört. Es gelang nicht, das Bromaminoanisol mittels der Diazork. in Bromguajakol zu verwandeln, weil bei der Umwandlung der Diazoverb. Verharzung eintritt. Durch Reduktion von 2:4-Dinitroanisol mit alkoh. Ammonsulfid wurde *4-Nitro-2-aminoanisol*, $C_6H_3.NO_2.NH_2.OCH_3$, dargestellt, orangefarbene Nadeln, F. 118°, giebt ein Acetylderivat, F. 174—175°; ein durch die Diazork. daraus entstehendes Phenol wurde noch nicht

untersucht. Das durch Nitrierung von o-Acetanisid nach Mühlhäuser (1881) dargestellte Acetylderivat, F. 145—146°, wurde verseift und dadurch in 5-Nitro-2-aminoanisol, F. 139—140°, übergeführt.

Läfst man einen Überschufs von rauchender Salpeters., die mit Eg. verdünnt ist, einige Stunden auf eine Eg.-Lsg. von Acetylguajakol wirken, so entsteht Dinitroguajakol, F. 121°, wahrscheinlich identisch mit dem von Herzig (1882) dargestellten Prod. Durch Behandlung mit Ammoniak u. Schwefelammonium wird die Dinitroverb. in *Nitroaminoguajakol* verwandelt, $C_6H_2.NO_2.NH_2.OCH_3.OH$; braune Nadeln, F. 182°, unter Zers. Daraus wurde durch die Einw. von Essigsäureanhydrid das *Nitroacetoaminoguajakol* dargestellt, weifse Nadeln, F. 224—226°, unter Zers. Beim längeren Kochen des Monoacetylderivates mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat entsteht das bei 204° schm. Diacetylderivat $C_6H_2.NO_2.OC_2H_3O.OCH_3.NH.C_2H_3O$. Durch Behandlung einer Lsg. des Nitroaminoguajakols in verd. Salzs. entsteht das bei 169—170° explodierende Diazoxyd $C_6H_2.NO_2.OCH_3<^{N_2}_{O}> + {}^1/_2H_2O$. Aus der Bildung dieses Diazoxyds folgt, dafs die Aminogruppe in o-Stellung zum Hydroxyl steht. Demzufolge schreiben die Vff. dem Nitroaminoguajakol nebenstehende Formel zu.



Das Benzoylderivat des *m-Nitrobenzolazoguajakols*, $NO_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3.OCH_3.OC_7H_5O$, F. 135—136°, wurde aus diazotiertem m-Nitranilin u. Guajakol unter nachfolgender Benzoylierung dargestellt. Es gelang nicht, die Verb. durch Reduktion in Benzoylaminoguajakol zu verwandeln, da bei der Reduktion Verharzung eintrat. — Das von Nietzki u. Moll (**93**. II. 805) dargestellte Dinitrobrenzkatechin, F. 164°, wurde durch Reduktion mit Ammoniumsulfid in *5-Nitro-3-aminobrenzkatechin*, ockerfarbene Nadeln, F. 220—221°, verwandelt. Dasselbe geht bei Behandlung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lsg. in ein Diazoxyd, $C_6H_2.NO_2.OH<^{N_2}_{O}> + {}^1/_2H_2O$, über. Indessen ist dies nicht entscheidend dafür, dafs das Dinitrobrenzkatechin in der That die 5:3-Konfiguration besitzt, da auch die 4:6- oder 3:6-Modifikation ein Diazoxyd geben müfste. (J. Chem. Soc. London **69**. 1321—34. Finsbury Technical College. Sept.) Bodländer.

G. Patein und **E. Dufau**, *Über die Einwirkung von Antipyrin auf Körper mit drei Phenolhydroxyle.* Diese Arbeit ist die Fortsetzung der früheren Unterss. über die Verbb. des Antipyrins in ein- und zweiatomigen Phenolen (vgl. **95**. II. 963; **96**. I. 1282; II. 240). — I. *Pyrogallolmonoantipyrin*, $C_6H_3(OH_3)C_{11}H_{12}N_2O$, voluminöse Krystalle (aus Chlf. und wasserfreiem Ä.), F. 77—78°, sll. in W., A., Chlf., swl. in Ä. — II. *Phloroglucinmonoantipyrin*, farblose Krystalle (aus A. + W.), F. 182—184°, sll. in A. und Chlf., wl. in W. u. Ä. — Auch beim Arbeiten mit gröfseren Mengen, als dem Verhältnis von 1:1 entspricht, wurden stets die Monoverbb. erhalten. — III. *Einwirkung von Antipyrin auf Gallussäure.* Es wurde nur eine Lsg., keine bestimmte Verb. erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1048—50. 5/9.) Hesse.

L. Bouveault, *Über ein Verfahren zur Synthese von aromatischen Aldehyden und Säuren mittels Aluminiumchlorid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1014—21. 5/9. — C. **96**. II. 27. 91. 378. 379.) Hesse.

A. Rosenstiehl, *Über die Hydrolyse methylierter Farbstoffe.* In einigen früheren Arbeiten (**95**. I. 490. 534. 601) wurde vom Vf. dargelegt, dafs das Carbinol, $A_3{\equiv}C{-}OH$ [$A{=}C_6H_4N(CH_3)_2$], in der Kälte selbst bei Ggw. von W. sich mit 3 Mol. CH_3J verbindet unter Bildung von $(CH_3JA)_3{\equiv}C{-}OH$, welches mittels Silberoxyd in energische Basen (**95**. I. 919) verwandelt wird, deren Menge titrimetrisch festgestellt

werden kann. Diese Eigenschaften benutzt Vf., um darzulegen, dafs methylierte Farbstoffe, wie Malachitgrün, Krystallviolett und Methylenblau in wss. Lsg. teilweise hydrolysiert sind. Bei Zusatz von CH_3J zu einer dieser wss. Lsg. derselben wird dieselbe sauer. Dieses Sauerwerden rührt nur teilweise von der Hydrolyse des CH_3J her. Die Fl. enthält auch $(CH_3JA)_3{=}COH$, welches nach der Oxydation mit Silberoxyd titrimetrisch bestimmt wird. Das Methyljodid ist besser als ein anderer Ester zu dieser Unters. geeignet, da dasselbe langsam hydrolysiert wird. Die Ggw. von überschüss. S. verhindert die Bildung des Jodmethylats. Dieses ist z. B. der Fall mit C_2H_5Br, welches zu schnell hydrolysiert wird. — Qualitativ wurde die Bildung des Jodmethylats für das Malachitgrün bewiesen, quantitativ für Krystallviolett u. Methylenblau: 16% des ersteren und 33% des letzteren waren trotz des Säuregehaltes der Fl. hydrolysiert. — Diese Thatsachen müssen bei der Beurteilung der Erscheinungen, welche MIOLATI bei der Unters. der elektrischen Leitfähigkeit beobachtete, beachtet werden. — Auch die jetzt beobachtete Thatsache der Hydrolyse kann ebensowenig wie die Bildung wenig löslicher Jodide bei der doppelten Umsetzung zur Entscheidung zwischen Estern und Salzen herangezogen werden, wie Vf. bereits früher dargelegt hat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15.** 977—78. 5/9. [10/7.*].) HESSE.

Charles Astre, *Chinon-o-aminobenzoësäure*, $C_6H_3O_2:NHC_6H_4CO_2H$. Bei der Darst. der Chinondi-o-aminobenzoës. (**95.** I. 874) erhält man beim Verdampfen des A., aus welchem die S. abgeschieden ist, einen schwarzen Rückstand, ll. in Eg., in welchem die Chinondi-o-aminobenzoës. swl. ist. Zur Reinigung wird das Prod. in 10%ig. KOH gelöst und mit Eg. oder HCl gefällt. Es entsteht ein brauner Nd., während o-Aminobenzoës. gelöst bleibt. Der mit 10%iger Essigs., dann mit W. gewaschene Nd. wird mit Essigäther behandelt, wobei Chinondi-o-aminobenzoës. ungel. bleibt. Der Verdampfungsrückstand des Essigsäureäthers ist eine braune M. von der Zus. $C_6H_3O_2.NH.C_6H_4COOH$. Bei der Einw. von o-Aminobenzoës. auf Benzochinon in alkoh. Lsg. entstehen also zwei Chinonderivate nebeneinander: Die Chinon-o-aminobenzoësäure, $C_6H_3O_2NH.C_6H_4CO_2H$, und die Chinondi-o-aminobenzoësäure, $C_6H_2O_2(NH.C_6H_4CO_2H)_2$. — Bei der Einw. von m-Aminobenzoës. u. p-Aminobenzoës. auf Benzochinon konnten *Chinondi-m-aminobenzoësäure*, *Chinondi-m-aminobenzoësäure-m-iminobenzoësäure*, $C_6H_2\begin{cases}NC_6H_4CO_2H\\O\\(NH.C_6H_4CO_2H)_2\end{cases}$, u. *Chinondi-p-aminobenzoësäure* gewonnen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15.** 1025—27. 5/9.) HESSE.

Charles Astre, *Einwirkung von o-Aminobenzoësäure auf Trichlorchinon.* Diese Verss. wurden in Fortsetzung der früheren Arbeiten (**95.** I. 874. 1061) unternommen. 6,345 g (3 Mol.) Trichlorchinon wurden in 90 ccm eines Gemisches von gleichen Tln. A. und Essigäther gel., mit 2,74 g (2 Mol.) o-Aminobenzoës., welche in 30 ccm desselben Lösungsmittels gelöst waren, versetzt und das Gemisch auf 70—80° erhitzt (6 Stdn.). Beim Mischen der Lsgg. entsteht eine intensive, rotviolette Färbung, nach kurzem Erhitzen bilden sich feine Nadeln, welche nach einigen Stunden in reichlicher Menge vorhanden sind. Mit einem Gemenge von gleichen Teilen 70%ig. A. und Essigäther gewaschen, erhält man ein orangegelbes Prod. von der Zus. $C_6Cl_2O_2.(NH.C_6H_4CO_2H)_2$, welches bei 320° sich zers., wl. in W. und Ä., unl. in Chlf., Bzl. und Lg. ist. Das Prod. ist also durch Ersetzen von 1 Atom Cl und 1 Atom H des Trichlorchinons durch die Gruppe $NH.C_6H_4CO_2H$ entstanden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15.** 1027—29. 5/9.) HESSE.

Ch. Astre u. **H. Stévignon**, *Einwirkung von o-Aminozimmtsäure auf Trichlorchinon.* Die folgende Unters. wurde unternommen, um zu studieren, ob andere Amidoss. sich dem Trichlorchinon gegenüber in gleicher Weise verhalten, wie die o-Aminobenzoës. (vgl. vorst. Ref.). Beim Mischen der sd. Lsgg. von 6,345 g (3 Mol.)

Trichlorchinon in einem Gemisch von 70%igem A. und Essigäther und von 3,26 g o-Aminozimmts. in denselben Lösungsmitteln erhält man eine violett gefärbte Fl., aus welcher sich beim Kochen am Rückflußkühler ein Nd., die *Dichlorchinondi-o-aminozimmtsäure*, $C_6Cl_2O_2(NH-C_6H_4-CH{=}CH.CO_2H)_2$, ein amorphes Pulver, unl. in neutralen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 unter Violettfärbung, zers. vor dem Schmelzen, ausscheidet. — *Trichlorchinon-o-aminozimmtsäure*, $C_6Cl_3O_2.NH.C_6H_4.CH{=}CH.CO_2H$, wird aus der violetten Lauge des vorstehenden Prod. isoliert, harte, schwarze M., l. in Essigäther, A., Ä., Eg., H_2SO_4, unl. in k. W., Bzn., Lg. Bei dieser Rk. wird also ein H-Atom des Trichlorchinons durch $NH.C_6H_4.CH{=}CHCO_2H$ ersetzt.

Dichlorchinondi-o-aminozimmtsäure-o-iminozimmtsäure:

$$C_6Cl_2\begin{cases} N.C_6H_4.CH{=}CH.CO_2H \\ O \\ (NH.C_6H_4.CH{=}CH.CO_2H)_2 \end{cases}.$$

Siedende Lsgg. von Trichlorchinon u. o-Aminozimmts. in Eg. werden vermischt. Es entsteht eine stark braunrot gefärbte Fl., aus welcher beim Erhitzen sich ein Nd. von Dichlorchinondi-o-aminozimmts. ausscheidet. Die essigsauren Laugen werden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit sd. W. ausgewaschen und das erhaltene, amorphe, braunrote Pulver getrocknet. Aus den Analysen folgt für die vorliegende Verb. obige Formel. Aufser der Substitution von 1 Atom H und 1 Atom Cl durch die einwertige Gruppe $NH.C_6H_4.CH{=}CHCO_2H$ hat also hier noch eine dritte Substitution stattgefunden, welche darin besteht, dafs ein Ketonsauerstoffatom durch die zweiwertige Gruppe $(N-C_6H_4.CH{=}CH.CO_2H)$ ersetzt worden ist. Das erhaltene braunrote Pulver ist unl. in W., Bzn., Lg., Chlf., l. in A., Ä., Eg., H_2SO_4, Essigäther. — Durch die vorstehende Unters. werden die Verss. von VILLE und ASTRE bestätigt. Sie ist ein neuer Beweis für die Diketonnatur des Benzochinons. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1029—34. 5/9.) HESSE.

F. B. Ahrens, *Überführung von Nitrilen in Amine durch Elektrolyse.* In saurer Lsg. unter Anwendung einer Thonzelle als Diaphragma elektrolysiert, werden die Nitrile durch Anlagerung von H_2 in Amine übergeführt, wobei gleichzeitig ein Teil des Nitrils zu S. und NH_3 verseift wird. Wird die Elektrolyse in alk. Lsg. (5 bis 10%ig. NaOH-Lsg.) vorgenommen, so überwiegt die Verseifung, und es werden nur Spuren von Amin erhalten. In saurer Lsg. überziehen sich die Platinelektroden mit einer dünnen, schwarzen Schicht, in alk. Lsg. scheidet sich an der Anode schnell eine dicke Gallerte ab, herrührend von der Zers. der Thonzelle. Vf. arbeitete mit D_{100}. = 10—20 Amp. und 5—6,5 Volt unter guter Kühlung der Zersetzungszelle. In 5%iger H_2SO_4 gelöst, gab Acetonitril nur NH_3, in 3%iger auch Äthylamin. Propionitril, gel. in 5%ig. H_2SO_4, lieferte neben NH_3 erhebliche Mengen n-Propylamin, ebenso Benzonitril u. Benzylcyanid. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **3**. 99—100.) SCHMITZ-DUMONT.

Moureu, *Einwirkung von Bromwasserstoff auf Eugenol.* Beim Einleiten von HBr in Eugenol bei Ggw. von 5% W. tritt Temperaturerhöhung unter Entwicklung von CH_3Br ein. Nach Aufhören dieser Entwicklung von Brommethyl wird das unveränderte Eugenol mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand mit warmem W. erschöpft, die wss. Lsg. nach dem Abkühlen filtriert und mit Äther ausgeschüttelt. Durch fraktionierte Dest. des Verdampfungsrückstandes wird eine nach einigen Tagen erstarrende Fraktion K. 175—180° (Vakuum), F. 53—55°, erhalten, welche die Zus. $C_9H_{12}O_3$ hat und wahrscheinlich ein *Oxypropylbrenzkatechin*, $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\C_3H_6OH\end{cases}$, ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 983. 5/9. [27/7.*].) HESSE.

T. Klobb, *Über Diphenacylcyanessigsäure.* Kalte, wss. Lsgg. von KOH wirken auf die Ester dieser Säure nicht ein, beim Kochen mit einer 15%ig. Lsg. von KOH wird das Mol. nach der Gleichung:

$$(C_6H_5CO.CH_2)_2{=}C{<}^{CN}_{CO_2C_2H_5} + 3KOH + H_2O =$$
$$(C_6H_5CO.CH_2)_2.CHCOOK + K_2CO_3 + C_2H_6O + NH_3$$

gespalten. Bei Zusatz einer w. alkoh. Lsg. von KOH zu Diphenacylcyanessigester entsteht eine blaue Färbung (vgl. unten). Die Diphenacylcyanessigsäure wird dagegen erhalten, wenn eine Lsg. des Esters in Aceton mit der theoretischen Menge alkoh. KOH versetzt, die Mischung sofort in viel W. gegossen u. mit 20%ig. H_2SO_4 angesäuert wird. Die anhaftende H_2SO_4 mufs sorgfältig ausgewaschen werden, da die S. sonst beim Trocknen rot wird und nicht gereinigt werden kann. Die *Diphenacylcyanessigsäure*, $(C_6H_5COCH_2)_2{=}C{<}^{CN}_{COOH}$, wird in bitter schmeckenden Krystallen aus sd. A. erhalten, F. 172—174°, unl. in W., Ä., Chlf., Bzl., wl. in A. und Eg., l. in Aceton, in alkoh. KOH mit blauer Färbung l.; bei vorsichtigem Erwärmen mit konz. H_2SO_4 entsteht eine rote, bald smaragdgrün werdende Färbung, aus der Lsg. wird bei Zusatz von W. ein roter Nd. gefällt. Phenylhydrazon der S. konnte nicht erhalten werden. — Vf. beschreibt eingehend die Darst., Eigenschaften u. Analysen des Na-Salzes, $(C_{19}H_{14}NO_4)Na + 2H_2O$, des NH_4-Salzes, $(C_{19}H_{14}NO_4)NH_4 + 2^1/_2H_2O$, und des Ba-Salzes, $(C_{19}H_{14}NO_4)_2Ba + H_2O$.

Über eine rote Substanz, welche aus der Diphenacylcyanessigsäure erhalten wurde. Die bei Zusatz von wenig Alkali zu einer warmen alkoh. Lsg. des Esters entstehende Blaufärbung (s. oben) wird allmählich intensiver, nach einiger Zeit schwächer, und nach einigen Tagen ist die Fl. braun gefärbt. Man kann dann aus der Fl. eine kryst., stickstoffhaltige Verb., F. 275°, ausfällen. — Beim Verdünnen der blauen Lsg. mit W. und Ansäuern entsteht ein roter Nd. Beim Abschlufs von Luft bildet sich derselbe nicht, die Flüssigkeit färbt sich einfach braun. Der rote Nd. hat die Zus. $(C_{18}H_{15}NO_3)_n$, ist unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., wird von direktem Licht entfärbt, von konz. H_2SO_4 zu einer grünen Fl. gelöst, bräunt sich beim Erhitzen und schm. gegen 170° unter Zers. Die Bildung dieser Verb. kann durch die Gleichung:

$$(C_6H_5CO.CH_2)_2{=}C{<}^{CN}_{CO_2C_2H_5} + O + 2KOH = C_{18}H_{15}NO_3 + K_2CO_3 + C_2H_6O$$

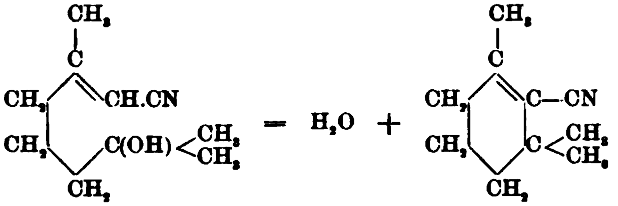
ausgedrückt werden. Diese Verb., sowie die weifsen Krystalle, F. 275°, welche das Endprod. der Einw. von KOH darstellen, sollen weiter untersucht werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1008—14. 5/9.) Hesse.

Ph. Barbier und **L. Bouveault**, *Über die Isolemonium- (Isogeranium-) Verbindungen. Darstellung und Konstitution des Ionons.* Bei dem von Tiemann und Semmler angegebenen Verf. zur Isomerisation der Geraniumsäure wurden schlechte Ausbeuten erhalten. Aufser der Isogeraniums. entsteht in beträchtlicher Menge eine zähflüssige S., K_{10}. 160°. — Bei Anwendung des Verf. auf das Geraniumsäurenitril wurde kaum 1% einer Fl., welche in den von Tiemann und Semmler angegebenen Grenzen siedet, erhalten. Fast die Gesamtmenge wurde in einen glycerinähnlichen Körper verwandelt, welcher die Zus. $C_{10}H_{15}N + H_2O$ und K_{10}. 152° hat. Es liegt also ein Hydratationsprod. des Isogeraniumnitrils vor, es ist kein Amid, da es beim Erhitzen mit 65—70%ig. H_2SO_4 unter Verlust von H_2O in Isolemonitril, K_{10}. 97°, übergeht. — Aus dem Lemonitril kann das Isolemononitril (Isogeraniumsäurenitril) durch tropfenweises Zusetzen von Lemononitril zu 65—70%ig. H_2SO_4, welche durch Kältemischung abgekühlt ist, gewonnen werden. Daneben bildet sich ein kryst. Prod., $C_{10}H_{15}N + H_2O$, F. 115°, K_{10}. 135°, welches ein Hydratationsprod. des Isogeraniumnitrils (Isolemononitrils) ist, welches Brom nicht addiert. — Das Isolemononitril wird

erst beim Erhitzen mit alkoh. KOH auf 170° (Autoklav) teilweise zum Amid verseift. Dasselbe krystallisiert in zwei Modifikationen, die erste, weifse Krystalle, F. 121°, K_{10}. 208°, ist ll. in Ä. u. Bzl., die zweite, F. 202°, ist wl. in diesen Lösungsmitteln, sublimiert unter 10 mm Druck bei 165°.

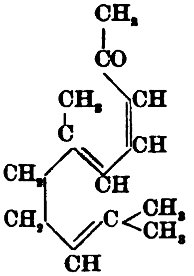
Konstitution der Isogeraniumsäure und des Isogeraniumsäurenitrils. Aus der mit Chromsäuregemisch bewirkten Oxydation des Isolemononitrils zu Aceton, CNH, α-α-Dimethylglutars. u. α-α-Dimethylbernsteins. schliefsen Vff., dafs bei Annahme der Formel $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH.CN$ für Geraniumsäurenitril das bei 152° unter 10 mm Druck sd. Prod. die Formel (I.) habe, welche unter Abspaltung von H_2O nach der Gleichung:

I. II.

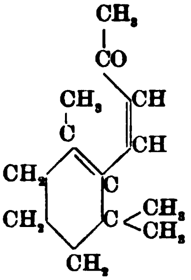


in Isogeraniumsäurenitril (II.) übergeht. Diese Formel erklärt auch, entsprechend den Arbeiten von V. MEYER, die schwere Verseifbarkeit des Isolemononitrils. Da nach obiger Formel dem Isolemononitril kein Stereoisomeres entsprechen kann, so mufs die oben angegebene Isomerie der Amide noch aufgeklärt werden.

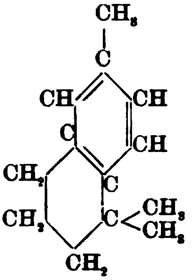
Darstellung und Konstitution des Ionons und seiner Derivate. Das Ionon ist ein Isogeraniumderivat. Dementsprechend wurde bei Anwendung des beim Geraniumnitril angewandten Isomerisationsverfahrens mit einer Ausbeute von 50% Pseudoionon in Ionon verwandelt. Die Vff. nehmen für *Pseudoionon*, *Ionon* und *Ionen* folgende Formeln an:



Pseudoionon.



Ionon.



Ionen.

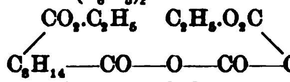
Im Ionen findet man die Atomgruppierungen von Cymol und Dimethylhomophtalsäure wieder. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1002—8. 5/9.) HESSE.

A. Haller, *Campholid.* Da zwei Reihen Camphoramin-, Camphoranilinss. und Camphorsäureester bekannt sind, so könnten auch zwei Campholide existieren: α- oder ortho-Campholid (I.) und β- oder allo-Campholid (II.). Das α-Campholid,

I. $C_8H_{14}<{CH_2 \atop CO}>O$ II. $C_8H_{14}<{CO \atop CH_2}>O$

F. 210—212°, ist vom Vf. früher beschrieben. Dasselbe ist entgegen den früheren Angaben optisch-aktiv, $[\alpha]_D = +5{,}61°$. Das von FORSTER dargestellte Campholid, F. 176—177°, kann wegen seiner Bereitungsweise nicht als das gesuchte Isomere betrachtet werden. Vf. hat daher versucht, Camphorylchlorid zu reduzieren. Bei der Einw. von Na auf eine ätherische Lsg., welche von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen W. versetzt wird, entsteht nur Camphorsäureanhydrid, Camphors. und Isocamphors. Das Camphorylchlorid enthält immer gechlorte Substitutionsprodd. Aber auch ein von diesen Prodd. freies Camphorylchlorid giebt die gleichen Resultate. Ersteres wurde durch Einw. von trockener Camphors. auf PCl_5, welches von CS_2 überschichtet war, Erhitzen auf dem Wasserbad, Abdestillieren von CS_2 und $POCl_3$, Absaugen des entstandenen Anhydrids und Ersetzen durch eine äquivalente Menge S. und erneute Behandlung mit CS_2 erhalten. Nach Verdunsten des CS_2 und Abtrennen des Camphorsäureanhydrids wird das Prod. im Vakuum destilliert. Man erhält so ein Camphorylchlorid, welches nur Spuren von Chlorcamphorylchlorid enthält.

Vf. hat durch Einw. von Camphorylchlorid auf Diphenylamin das *Tetraphenylcamphoramid*, $C_8H_{14}<^{CO.N(C_6H_5)_2}_{CO.N(C_6H_5)_2}$, F. 252°, gewonnen. — Ein Anhydrid des *α*-Camphorsäureäthylesters,



, F. 99—100°, wurde durch Behandlung des sauren Camphorsäureäthylesters mit Phenylisocyanat erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 984—86. 5/9. [22/7.*] Section Nancy.) HESSE.

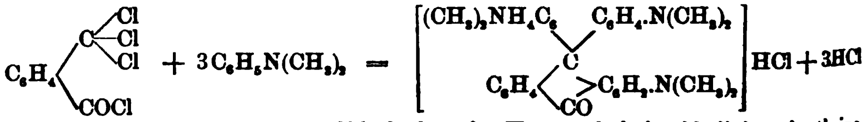
A. Haller und **Minguin**, *Bromderivate des Benzal- u. Benzylcamphers.* Benzalcampher giebt, in CS_2 gelöst, bei Zusatz von Br ein Bromid $C_{17}H_{21}BrO$, F. 82°, $[\alpha]_D = +32{,}7°$. Dieselbe Verb. bildet sich beim Erhitzen von Benzylcampher mit Br. Daneben entsteht ein Dibromprod., $C_{17}H_{20}Br_2O$, F. 92°, $[\alpha]_D = +61°$. Wird dagegen Benzylidencampher (in Eg. gel.) mit HBr, HCl oder HJ behandelt, so wird eine S. $C_{17}H_{24}O_3$, F. 206°, erhalten, welche durch Addition von 1 Mol. H_2O aus dem Benzylidencampher entsteht. Bei der Oxydation wird Camphersäure und Benzoës. gewonnen. Die Konstitution dieser S. kann durch eine der beiden Formeln:

$$C_8H_{14}<^{HCOH-CH_2C_6H_5}_{COOH} \quad \text{oder} \quad C_8H_{14}<^{CH_2-CHOH\cdot C_6H_5}_{COOH}$$

dargestellt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 988. 5/9. [22/7.*] Section Nancy.) HESSE.

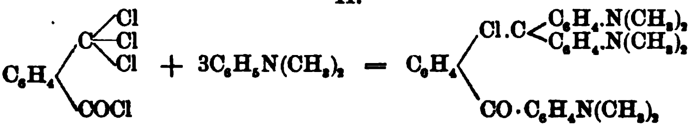
A. Haller u. **Guyot**, *Diphenylanthron* bildet sich, wie früher dargelegt ist, nur infolge der Ggw. von Phtalyltetrachlorid im Phtalylchlorid. Vff. wollten nun noch der Methode von O. FISCHER (Einw. von Phtalyldichlorid auf Dimethylanilin in Ggw. von Chlorzink) *Phtalgrün* darstellen. Sie erhielten aber nur Spuren dieses Körpers und schliefsen daraus, dafs die Bildung dieser Verb. in so geringer Menge auch nur der Ggw. des Tetrachlorids zuzuschreiben sei. Sie liefsen daher in CS_2-Lsg. reines Phtalyltetrachlorid auf Dimethylanilin in Ggw. von $AlCl_3$ einwirken und beobachteten dabei die Bildung eines Farbstoffes, dessen Chlorhydrat in kleinen Nadeln mit kupferfarbigem Reflex krystallisierte. Die Analysen des Chlorhydrats und Nitrats ergeben für die freie Base die Formel $C_{32}H_{35}O_2N_3$. Die Bildung dieses Farbstoffes kann durch die Gleichungen:

I.



Chlorhydrat des Hexamethyltriamidodiphenylanthrins

II.



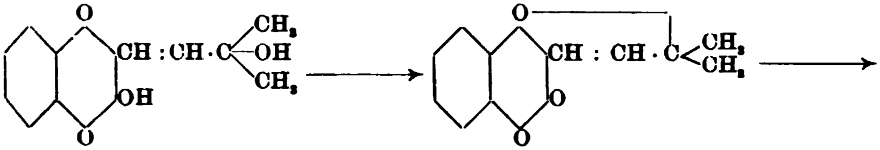
dargestellt werden.

Die erste Interpretation ist begründet durch die Bildung des Diphenylanthrons unter ähnlichen Bedingungen. Die zweite Interpretation stammt von Rosenstiehl. Das entstehende Prod. wäre in diesem Falle ein Malachitgrün, welches in o-Stellung durch $CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ substituiert ist. Diese Erklärung hat etwas für sich. Vff. werden die Rk. aufzuklären suchen. Das erhaltene Grün ist in seiner Zus. verschieden von dem nach Fischer erhaltenen Prod. Die geringe Ausbeute bei dem Fischer'schen Verf. verhinderten einen weitergehenden Vergleich. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 988—89. 5/9. [22/7.*] Section Nancy.) Hesse.

A. Haller und **Minguin**, *Einwirkung von Acetylchlorid auf Isonitrosocampher.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 986. 5/9. [22/7.*] Sektion Nancy. — C. **96**. II. 589.) Hesse.

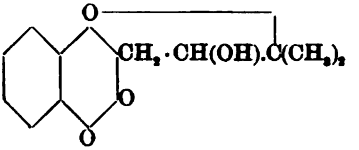
Samuel C. Hooker, *Lomatiol (Hydroxyisolapachol).* Rennie (**95**. II. 537) hat aus den Samen der australischen Lomatia einen gelben Farbstoff isoliert, den er wegen seiner Umwandlung in Hydroxy-β-lapachon als Hydroxylapachol bezeichnet. Die Formeln, die Rennie aufgestellt hat, müssen wegen der in der vorstehenden Untersuchung aufgestellten Ansichten über die Natur des Lapachols geändert werden. Der Vf. schlägt, um Verwechslungen zu vermeiden, für den Farbstoff aus Lomatia den Namen *Lomatiol* vor. Da Hydroxy-β-lapachon die Formel III. besitzt, mufs die Hydroxylgruppe in der Seitenkette des Lomatiols an demselben Kohlenstoffatom sich befinden, wie die beiden Methylgruppen, und damit ergiebt sich nur eine mögliche Stellung für die Doppelbindung in der Seitenkette.

I. II.



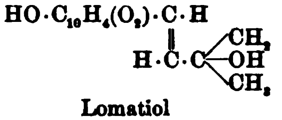
Lomatiol Dehydrolapachon

III.

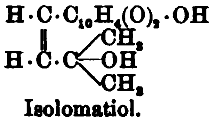


Hydroxy-β-lapachon.

Bei der Einw. von kochender, wss. Kalilauge auf Dehydrolapachon wird nicht Lomatiol regeneriert, sondern ein isomeres Hydroxylapachol. Letzteres nennt der Vf. *Isolomatiol.* Er glaubt, dafs Lomatiol und Isolomatiol stereoisomer sind:



Lomatiol

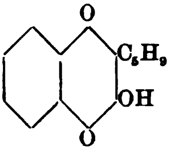


Isolomatiol.

Dem Vf. ist die weitere Unters. des Lomatiols von Rennie überlassen. (J. Chem. Soc. London **69**. 1381—83. Philadelphia. Sept.) Bodländer.

Samuel C. Hooker, *Die Konstitution des Lapachols und seiner Derivate. Teil III. Die Struktur der Amylenkette.* Lapachol hat die Strukturformel I., bei welcher noch unentschieden ist, welche Struktur der Rest C_5H_9 besitzt. Paternò hat diesem Rest die Struktur $CH:CH.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$ zugeschrieben, weil er Isobutylen unter den Produkten der Destillation des Lapachols über Zinkstaub erhalten hatte, u. weil er β-Isoamylnaphtalin bei der Einw. von Jodwasserstoff u. Phosphor enthalten zu haben glaubte. Indessen hat Roux (1884) β-Isoamylnaphtalin synthetisch dargestellt, und das hierbei erhaltene Prod. ist von dem von Paternò erhaltenen verschieden. Der Vf. findet, dafs die Amylenkette des Lapachols die Struktur $CH_2{\cdot}CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$ besitzen mufs. Hooker und Carnell (**94**. I. 384) haben gezeigt, dafs beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit β-Hydroxy-α-naphtochinon die Rk. erfolgt:

I.

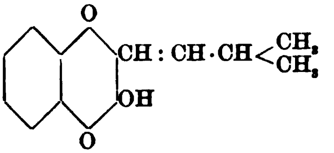


$$C_{10}H_4{\cdot}O_2{\cdot}H{\cdot}OH + C_4H_9{\cdot}CHO = C_{10}H_4{\cdot}O_2{\cdot}\left(CH:CH{\cdot}CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\right){\cdot}OH + H_2O{\cdot}$$

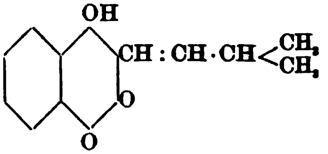
Das entstehende Prod. $C_{15}H_{14}O_3$ ist dem Lapachol isomer. Die Chinongruppe und die Hydroxylgruppe sind, wie die Rkk. ergeben, bei der Umwandlung nicht verändert worden, die Seitenkette mufs sich an demselben Kern befinden wie die Chinon- u. Hydroxylgruppe und eine Doppelbindung ist in der Seitenkette enthalten.

Würden sich Lapachol und Isolapachol dadurch unterscheiden, dafs das eine die Struktur II., das andere die Struktur III. besitzt, so müfsten beide bei der Reduktion

II.



III.



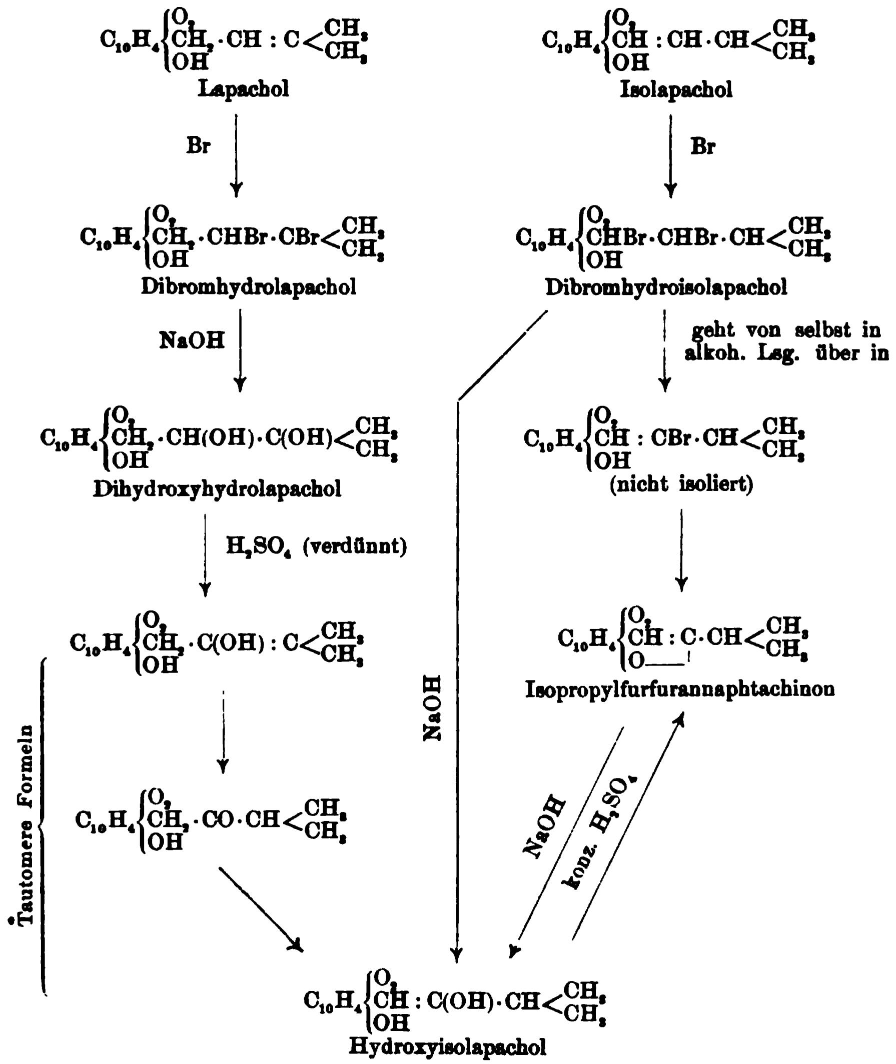
das nämliche Hydrolapachol ergeben, was nicht der Fall ist. Es mufs also der Unterschied in der Amylenkette liegen. Lapachol u. Isolapachol lassen sich ohne Verlust von Kohlenstoffatomen in dieselben Verbb. überführen. Das Skelett der Amylengruppe mufs deshalb in beiden Fällen die Form $-C{\cdot}C{\cdot}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C-}{C-}$ haben, und da von den drei Gruppen:

$$-CH:CH{\cdot}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3} \quad -CH_2.CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3} \quad -CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}C\lessgtr\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_3}$$

die erste im Isolapachol enthalten ist, die dritte die Rkk. des Lapachols nicht erklären würde, bleibt für die Seitenkette des Lapachols nur die zweite Formel. Danach müfste Lapachol bei genügend weit geführter Reduktion in β-Isoamylnaphtalin übergehen, wogegen aber die Verschiedenheit von Paternò's Prod. von dem von Roux dargestellten β-Isoamylnaphtalin spricht. Paternò's Hauptprod. ist aber gar kein KW-stoff, sondern enthält Sauerstoff, was durch die Analyse desselben u. seines Pikrats festgestellt wurde; es kommt ihm die Formel $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_5H_{10}}{O}$ zu. Daneben

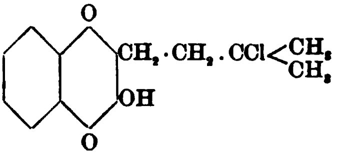
enthält der von Paternò als Isoamylnaphtalin angesehene Körper noch eine zweite Verb. Das Hauptprod. entsteht durch Reduktion des β-Lapachons, das Nebenprod. durch Reduktion des α-Lapachons.

Die Umwandlung der Derivate des Lapachols in solche des Isolapachols ist durch folgendes Schema erläutert:

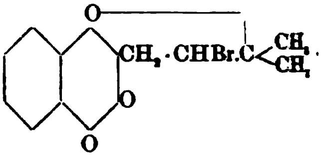


Es müssen wegen der Revision der Formel des Lapachols auch die Formeln seiner Derivate geändert werden. Es ergeben sich folgende Formeln:

Hydroxyhydrolapachol — Lapachon



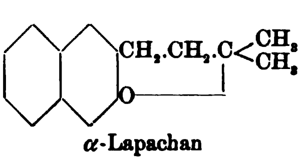
Chlorhydrolapachol



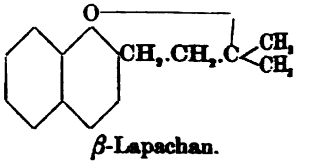
Brom-β-lapachon.

Das von PATERNÒ als *Isolapachon* bezeichnete Prod. enthält zwei Atome Wasserstoff weniger als Lapachon und ist isomer mit Dehydrolapachon und den Isopropylfurfurannaphtachinonen. Der Vf. bezeichnet diese Verb. vorläufig, bevor ihre Struktur näher erkannt ist, als *Pseudodehydrolapachon*.

Experimenteller Teil. Das aus Hydroxynaphtachinon und Isovaleraldehyd dargestellte *Iso-β-lapachol*, $C_{15}H_{14}O_3$, bildet ziegelrote Nadeln, F. 120°, und löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. Es gelang nicht, Additionsverbb. mit HCl und HBr darzustellen. Als ein β-Naphtachinonderivat sieht der Vf. das Isolapachol seiner roten Farbe wegen an, da die α-Derivate ausnahmslos gelb sind. Das Acetylderivat $C_{15}H_{13}(COCH_3)O_3$, F. 74°, hat gelbe Farbe und ist wahrscheinlich ein Derivat des Isolapachols, giebt aber bei der Verseifung wieder Iso-β-lapachol. Das bei der Reduktion von Lapachol mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor erhaltene Öl ist ein Gemisch zweier Stoffe, die der Vf. als α- und β-*Lapachan* unterscheidet. Aus dem Öl schieden sich Krystalle aus, während ein Teil permanent flüssig blieb. Die Krystalle wurden auch durch Reduktion von α-Lapachon mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor erhalten; sie schm. bei 112,5—113,5°, haben die Formel $C_{15}H_{16}O$ u. geben ein bei 140° schm. Pikrat, $C_{15}H_{16}O \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Das Öl wurde auch durch Reduktion von β-Lapachon erhalten; sein Pikrat schm. bei 143—144°. Ein charakteristischer Unterschied beider Lapachane ist, dafs das Pikrat des β-Lapachans und β-Lapachan selbst bei schwacher Erwärmung mit konz. Schwefelsäure eine intensiv blaugrüne Farbe geben, während α-Lapachan und sein Pikrat nur eine gelbe Lsg. bilden. Den beiden Verbb. sind die Formeln zuzuschreiben:



α-Lapachan

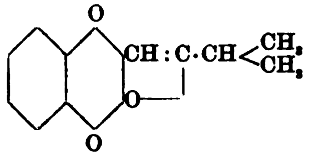


β-Lapachan.

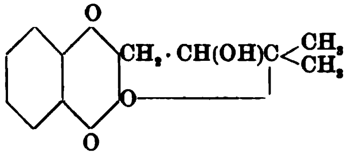
Dafs bei der Einw. von H_2SO_4 auf Dihydroxyhydrolapachol, bei welcher als Endprod. ein Gemisch von Isopropylfurfuran-α- und -β-naphtachinon entsteht, intermediär Hydroxyisolapachol gebildet wird, wird dadurch bewiesen, dafs bei der Einw. verd. Schwefels. eine kleine Menge des Zwischenprod. isoliert werden kann. Ferner lassen sich beide Isopropylfurfurannaphtachinone beim Kochen mit wss. Alkalien in das nämliche Hydroxyisolapachol zurückverwandeln, aus dem dann durch konz. Schwefels. wieder die beiden Naphtachinone entstehen. Bei der Einw. von verd. Schwefels. entsteht als Hauptprod. Isopropylfurfuran-α-naphtachinon und daneben Hydroxy-α-lapachon und Anhydrodihydroxyhydrolapachol. *Isopropylfurfuran-α-naphtachinon* (IV.) bildet kanariengelbe Nadeln, F. 110°, l. sich in konz. Schwefels. mit karmoisinroter Farbe und fällt aus der Lsg. bei der Verdünnung unverändert aus. Bei der Einw. der Schwefels. auf Dihydroxyhydrolapachol in essigsaurer Lsg. ist die Ausbeute an dem Naphtachinon nicht so gut. Es entsteht aber hierbei als Nebenprod. *Acetoxy-α-lapachon*, $C_{15}H_{13}(O.CO.CH_3)O_3$, hellgelbe Nadeln, F. 13?°.

Hydroxy-α-lapachon (V.) entsteht aus dem Acetylderivat durch die Einw. von verd. Schwefels. Es bildet gelbe, rosettenartige Aggregate vom F. 187° und läfst sich in das Acetoxyderivat durch Essigsäureanhydrid udd Natriumacetat zurück verwandeln. Durch verd. Alkalien wird Hydroxy-α-lapachon ebenso wie das früher beschriebene Hydroxy-β-lapachon in Dihydroxyhydrolapachol übergeführt.

IV.

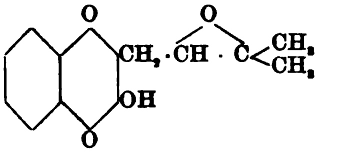


V.



Beim Kochen von Isopropylfurfuran-α-naphtachinon mit verd. Alkalien entsteht unter Öffnung des Furfuranringes *Hydroxyisolapachol*, $C_{15}H_{14}O_4$, seidenartige gelbe Nadeln, F. 133,5—134°. Durch Auflösung in konz. Schwefels. wird das Prod. in ein Gemisch der α- und β-Naphtachinone verwandelt, die bei der Verd. ausfallen. Indessen ist es nicht zweckmäfsig, das *Isopropylfurfuran-β-naphtachinon* auf diesem Wege oder aus dem Dihydroxyhydrolapachol darzustellen, weil dabei immer die α-Verb. daneben auftritt. Reduziert man Hydroxyisolapachol durch Eg. und Zinkstaub zunächst zu dem entsprechenden Hydrochinon, so beschränkt sich die Anhydridbildung auf die in der β-Stellung befindliche Hydroxylgruppe, und bei der Einwirkung von Chromsäure auf das Produkt entsteht nur Isopropylfurfuran-β-naphtachinon, rote Nadeln, F. 94—95°. Von dem isomeren Pseudodehydrolapachon unterscheidet sich die Verbindung aufser durch den F. dadurch, dafs ihre grüne Lsg. in konz. Schwefels. nicht eine dunkelpurpurne Farbe annimmt. Das aus dem Lomatiol erhaltene isomere rote Anhydrid $C_{15}H_{12}O_3$ hat F. 110—111°. Mit Natronlauge behandelt, geht Isopropylfurfuran-β-naphtachinon in Hydroxyisolapachol über. Bei der Auflösung in HCl wird die β-Verb. in die α-Verb. verwandelt, wobei als Zwischenprod. Chlorhydrolapachol auftritt. Mit o-Tolylendiamin giebt die β-Verb. ein in gelben, seidenartigen Nadeln krystallisierendes Azin, das sich bei 132° zersetzt.

Bei der Darst. des Isopropylfurfuran-α-naphtachinons entsteht als Zwischenprod. *Anhydrodihydroxyhydrolapachol:*



kleine, gelbe Nadeln, F. 190,5—191°, das sich in Alkalien leicht mit tiefkarmoisinroter Farbe löst und demnach noch eine Hydroxylgruppe am Naphtalinkern enthalten mufs. Aus konz. Schwefels., in der sich die Verb. löst, wird sie unverändert bei der Verdünnung ausgeschieden, u. daraus folgt, dafs die Verb. in der Seitenkette keine Hydroxylgruppen mehr enthalten kann, da sonst zweifellos durch die Einw. der Schwefels. ein inneres Anhydrid hätte entstehen müssen. — Die Umwandlung des Iso-β-lapachols in Isopropylfurfuran-β-naphtachinon verläuft nach dem oben gegebenen Schema. Die Zwischenprodd. konnten nicht isoliert werden. (J. Chem. Soc. London **69**. 1355—81. Philadelphia. Sept.) Bodl.

L. **Wacker**, *Über eine neue Hydroxylierungsmethode in der Anthrachinonreihe.* Durch Einw. von Persulfaten in schwefelsaurer Lsg. lassen Anthrachinon und hydroxylhaltige Derivate desselben sich hydroxylieren. Es entstehen dabei die Schwefelsäureester der hydroxylreichen Verbb., welche ll. in W. sind und durch Erhitzen mit mäfsig konz. H_2SO_4 in Polyoxyanthrachinone verwandelt werden. Die mehrfach

hydroxylierten Oxyanthrachinone (violette bis blaue Farbstoffe) entstehen also dann, wenn die H_2SO_4 substituierend wirken kann, anderenfalls bilden sich auch bei Ggw. von überschüssigem Persulfat keine violetten Farbstoffe oder Cyanine. Bei Einw. von H_2SO_4 von 66° Bé. bei sehr niedriger Temperatur entstehen nur niedrig hydroxylierte Farbstoffe. Folgende Tabelle erklärt die Rolle der Konzentration der S. und der Temperatur:

Ausgangsmaterial	Arbeitsbedingungen			
	H_2SO_4 von 66° Bé. und ca. 2 Tle. Persulfat	In schwach rauchender H_2SO_4		
		bei 20—50° mit 1—2 Teilen Persulfat	bei 80—150°	
			mit 2 Tln. Persulfat	mit 4 u. mehr Tln. Persulfat
Anthrachinon	Monooxyanthrachinon	Teilweise Einwirkung unter Cyaninbildung	Teilweise Einwirkung unter Cyaninbildung	Cyanin
Alizarin	Ohne wesentliche Einw.	Purpurin	Violetter Farbstoff	Cyanin
Anthrapurpurin	Oxyanthrapurpurin	Oxyanthrapurpurin	Violetter Farbstoff	Cyanin
Flavopurpurin	Oxyflavopurpurin	Oxyflavopurpurin	Violetter Farbstoff	Cyanin
Anthrachryson	—	—	—	Cyanin

In den folgenden Abschnitten beschreibt Vf. eingehend die Darst. von Monooxyanthrachinon bezw. Blaustichalizarin, Chinizarin, Alizarin, Oxyanthrapurpurin, Oxyflavopurpurin, von Anthrachinonderivaten, welche Chrombeizen violett färben, von Farbstoffen der Cyaninreihe und von Farbstoffen aus Oxyanthrachinonsulfos. Zum Schlufs werden die Färbungen von Lsgg. einiger dieser Farbstoffe in Wasser, H_2SO_4 von 66° Bé., Oleum (20%), Soda, NaOH und NH_3 tabellarisch mitgeteilt. (J. pr. Chem. **54.** 88—94. 27/8. München. Lab. des Vfs.) Hesse.

H. Kiliani, *Über Digitoxin.* Durch erneuerte Analyse und Unters. des nach Schmiedeberg dargestellten α-Digitoxins und des vom Vf. aus Digitalisblättern erhaltenen β-Digitoxins (**95.** II. 368) wurde die Identität der beiden Substanzen nachgewiesen. Entgegen der Ansicht Schmiedeberg's ist die Glykosidnatur festgestellt. Die wahrscheinlichste Formel des Digitoxins ist $C_{31}H_{50}O_{10}$. Bezüglich der Eigenschaften des Körpers macht Vf. folgende neue Angaben: Digitoxin ist in h. W. kaum mehr l. als in k., die Verb. in k. W. suspendiert, wird durch Gerbs. in ihrem Aussehen nicht verändert, wonach das Glykosid durch Gerbs. kaum fällbar ist. Durch HJ läfst sich kein Methoxyl aus ihm abspalten. Zur Spaltung des Digitoxins wurde nachstehendes verbessertes Verfahren benutzt. 1 Tl. lufttrockenes Glykosid wird in 10 Tln. eines Gemisches von 8 Tln. 50%igem A. und 2 Tln. HCl (D. 1,19) durch fleifsiges Umschwenken unter Verhinderung von Verdunstung bei höchstens 25° C. gel. Nach 4—5 Stdn. ist alles gel. 5 Tle. W. werden zugefügt, die Glaswand kurze Zeit gerieben und das verschlossene Gefäfs zur Krystallisation hingestellt, schliefslich (nach etwa 6 Stdn.) wird es über Nacht in kühlem Raume (nicht Eis) belassen. Das

ausgeschiedene *Digitoxigenin* wird mit 30°/₀ig., dann mit 20°/₀ig. A., zuletzt mit W. gewaschen. Die mit den Waschflüssigkeiten vereinigte Mutterlauge wird mit Chlf. ausgeschüttelt. Die Chlf.-Lsg. wird mit Na_2SO_4 entwässert u. auf dem Wasserbad Chlf. vertrieben. Aus dem Rückstand scheidet sich noch Digitoxigenin in beträchtlicher Menge derb krystallisiert ab. Die wss. Zuckerlsg. wird mit Ag_2O von HCl befreit, bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum zum Sirup verdunstet, der sich bald in einen Kuchen krystallisierter Digitose verwandelt.

Digitoxigenin, $C_{22}H_{32}O_4$, farblose, charakteristische Krystalle, erweicht bei 225°, bei 230° unter Gelbfärbung ganz geschmolzen. — $C_{22}H_{31}O_4K$, farblose Warzen von perlmutterglänzenden Blättern, ll. in w. W., wl. in kaltem W., A., unl. in Ä., ll. in Methylalkohol, bläut rotes Lackmus stark, K ist hierin an ein Phenol-O gebunden, da die Unlöslichkeit des Digitoxigenins in Alkalicarbonat Carboxyl ausschliefst; erhalten am besten durch Erhitzen von Digitoxigenins. mit wss. KOH in einer Druckflasche. Die gesättigte wss. Lsg. giebt mit $BaCl_2$ und $CaCl_2$ schön krystallisierende Ausscheidungen. — Phenylhydrazin, salzsaures Semicarbazid und Hydroxylamin reagieren bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Digitoxigenin.

Wird bei Spaltung des Digitoxins die salzsaure Mischung zu lange oder bei $>25°$ stehen gelassen, so geht die Spaltung weiter unter Bildung eines in weifsen Wärzchen auftretenden Körpers, der ebenfalls aus Digitoxigenin beim Behandeln mit alkoh. HCl sich bildete. — *Digitoxose.* Dieses Spaltungsprod. wird gereinigt durch Lösen in möglichst wenig k. Methylalkohol, Versetzen der Lsg. mit mehrfachem Vol. Ä. und Stehenlassen unter Ausschlufs von Verdunstung, prächtige, prismatische oder tafelförmige Krystalle, F. 101°, für die Zus. liefs sich zwischen $C_6H_{12}O_4$ u. $C_9H_{18}O_6$ noch nicht entscheiden; ein krystallisierbares Phenylhydrazon oder Osazon wurde nicht erhalten; Br wirkt bei Gegenwart von W. sehr energisch auf den Zucker ohne Bildung einer S.; CNH reagiert sehr leicht mit demselben; ein charakteristisches Reaktionsprod. wurde nicht erhalten. $[\alpha]_D = +46°$.

Vf. beobachtete beim Trocknen der Digitoxose im Vakuum über H_2SO_4, dafs die S. sich stark färbte, u. vermutet hiernach das Vorhandensein eines dritten flüchtigen Spaltungsprod.

In Digitalissamen wurde kein Digitoxin, aber Digitoxigenin in relativ reichlicher Menge gefunden. (Arch. der Pharm. **234**. 481—89. 10/9. [6/7.] München.) SCHMITZ-D.

Wyndham R. Dunstan, Thomas Tickle und **D. H. Jackson**, *Die Einwirkung von Methylalkohol auf Akonitin. Bildung von Methylbenzakonin.* Wird Akonitin oder eins seiner Salze mit Methylalkohol im geschlossenen Rohre auf 120—130° erhitzt, so wird ein Molekül Essigs. abgespalten und eine Methylgruppe aufgenommen, wobei *Methylbenzakonin* entsteht:

$$C_{33}H_{45}NO_{12} + CH_3OH = C_{32}H_{45}NO_{11} + CH_3 \cdot COOH.$$

Die Zus. der neuen Base wurde durch die Analyse, durch die Bestimmung der Menge der abgespaltenen Essigs. und der bei der Verseifung abgeschiedenen Benzoës. bestimmt, sowie durch die Ermittelung der Methoxylgruppen, wovon die neue Base eine mehr enthält als Akonitin. *Methylbenzakonin* ist eine gut krystallisierte Base. F. 210—211°, l. in A., Ä. und Bzl.; sie krystallisiert am besten bei Zus. von PAe. zur äth. Lsg. Die Base bildet krystallin. Salze, von denen das Hydrochlorid und Hydrobromid untersucht wurden. Bei der Verseifung spaltet Methylbenzakonin Benzoës. ab und geht in eine Base über, die Methylakonin zu sein scheint, aber noch nicht genauer untersucht worden ist. Methylbenzakonin hat eine deutliche physiologische Wirkung auf Tiere, scheint aber kein starkes Gift zu sein. — Die Vff. sind damit beschäftigt, den Mechanismus der Entstehung des Methylbenzakonins zu untersuchen, bei welcher anscheinend die Acetylgruppe des Akonitins durch die Me-

thylgruppe ersetzt worden ist. (London Chem. Soc. [18/6.*]; Chem. News 74. 120 bis 121. 4/9.) **Bodländer.**

E. Schmidt, *Über die Corydalisalkaloide.* Vf. hatte früher auf die Ähnlichkeit von Canadin, Hydroberberin und Corydalin namentlich hinsichtlich ihrer Rk. mit J hingewiesen (**94.** I. 1058). Die durch H. Ziegenbein ausgeführte Unters. dieser Rk. ergab, dafs hierbei allen drei Alkaloiden unter Bildung der gelben Hydrojodide 4H entzogen werden. $C_{20}H_{21}NO_4$ (Canadin, Hydroberberin) + 4J = 3HJ + $C_{20}H_{17}NO_4$.HJ (Berberinhydrojodid) — $C_{22}H_{27}NO_4$ (Corydalin) + 4J = 3HJ + $C_{22}H_{23}NO_4$.HJ (Dehydrocorydalinhydrojodid). Das hierbei gebildete Dehydrocorydalin geht ebenso wie Berberin mit Aceton, Chloroform, Wasserstoffpolysulfid charakteristische Verbindungen ein, wird durch H-nascens in eine farblose Base von gleichem F. 135° wie Corydalin verwandelt, welche von diesem nur durch das Goldsalz verschieden ist. Berberin und Corydalin ergeben bei Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lsg. Hemipinsäure. Berberin enthält zwei, Dehydrocorydalin, wie Corydalin vier Methoxylgruppen, Berberin enthält überdies ein Oxymethylen; nach diesen Thatsachen u. obigem Oxydationsresultat formuliert Vf. Berberin, $C_{17}H_9N(O.CH_3)_2{<}^{O}_{O}{>}CH_2$, Dehydrocorydalin, $C_{18}H_{11}N(O.CH_3)_4$. Von den übrigen Corydalisalkaloiden zeigte nur *Corybulbin*, $C_{21}H_{25}NO_4$, das vorerwähnte Verhalten gegen J. Weiter wurden aus Corydalisknollen Bulbocapnin und Corycavin isoliert. (Arch. der Pharm. **234.** 489—91. 9/10. Pharm.-chem. Inst. Marburg.) **Schmitz-Dumont.**

H. Ziegenbein, *Über die Alkaloide von Corydalis cava.* Knollen von Corydalis cava wurden nach der Vorschrift von Freund und Josephi (**93.** II. 923) verarbeitet und aus 10 kg gewonnen. 57 g Corydalin, 41 g Bulbocapnin, 6 g Corycavin, 4 g Corybulbin. Corytuberin und Corydin (Dobbie und Lauder) wurden nicht vorgefunden. Gegenüber den abweichenden Angaben über die Eigenschaften dieser Alkaloide (Adermann, **91.** I. 978; Birsmann, **93.** I. 35; Dobbie u. Lauder, **92.** I. 442. 632; II. 220. 481; **93.** I. 784; **94.** I. 387) wurden diese, sowie die Zus. an reinsten Präparaten von neuem studiert.

Corydalin. Der Vf. erhielt Analysenwerte stimmend auf die von Freund und Josephi gegebene Formel $C_{22}H_{27}NO_4$. Das Alkaloid giebt, aus A. krystallisiert, durchsichtige, bis 5 mm grofse, prismatische Krystalle, F. 134—135°, die alkoh. Lsg. färbt sich beim Erhitzen langsam gelb, aus dieser gelben Lsg. krystallisiert die Base ebenfalls farblos, Krystalle, wie alkoh. Lsg. färben sich am Licht allmählich gelb; aus der wss. Lsg. seiner Salze wird das Alkaloid durch ätzende und kohlensaure Alkalien als weifses, im Überschufs des Fällungsmittels unl. Pulver abgeschieden; ll. in warmem A. und Chlf. Salze. Das Chlorhydrat konnte nicht krystallisiert erhalten werden. $C_{22}H_{27}NO_4$.HBr, aus h. W. krystallisiert, rhombische, stark lichtbrechende Tafeln. $C_{22}H_{27}NO_4$HJ, aus heifsem Wasser, rhombische, lichtbrechende Tafeln, werden an der Luft gelb. $C_{22}H_{27}NO_4.HNO_3$, aus Alkohol glänzende Tafeln, F. 198°, swl. in heifsem W. $(C_{22}H_{27}NO_4.HCl)_2AuCl_3$, aus HCl-haltiger, alkoh. Lsg. hellrote, zu Rosetten vereinigte Nadeln, F. 207°. Beim Fällen der wss. salzsauren Lsg. der Base mit $AuCl_3$ wird ein gelbes, amorphes Pulver erhalten, dessen Zus. dem normalen Salz $C_{22}H_{27}NO_4.HCl.AuCl_3$ entspricht, es zerfällt bald und giebt, aus A. umkrystallisiert, das erstgenannte Salz.

In alk. Lösung mit $BaMnO_4$ oxydiert, lieferte Corydalin, wie von Dobbie und Lauder ebenfalls gefunden, Hemipins. Jod reagierte in alkoh. Lsg. mit Corydalin nur teilweise, die Rk. vollzog sich vollständig erst beim Erhitzen der alkoh. Lsg. in der Druckflasche im Wasserbad. Das überschüssige J, sowie das als Perjodid gebundene wurde durch Zugabe von KJ, $NaHCO_3$ bis zu schwach alk. Rk. und $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg. entfernt. Aus der Reaktionsflüssigkeit krystallisierte *Dehydrocorydalin-*

hydrojodid, $C_{22}H_{22}NO_4.HJ + 2H_2O$, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, hellgelbe Nadeln, lichtbeständig, ll. in h. A., wl. in k. A., swl. in h. W. — $C_{22}H_{22}NO_4.HCl + 4H_2O$, erhalten durch Kochen des Hydrojodids, gel. in verd., alkoh. Lsg. mit feuchtem AgCl, gelbe Blättchen u. Säulen, ll. in W. u. A. — $C_{22}H_{22}NO_4.HCl.AuCl_3$, aus wss. Lsg. des Hydrochlorids durch $AuCl_3$ gefällt, aus kochendem, angesäuertem absol. A. umkrystallisiert, kleine, rotbraune Nadeln, völlig ähnlich dem Berberin-Au-Salz, F. 219°, swl. in A. — $(C_{22}H_{22}NO_4.HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$, aus stark angesäuertem absol. A., hellgelbe, bis 5 mm lange Nadeln. Das freie Dehydrocorydalin konnte aus vorgenannten Verbb. nicht isoliert werden. Entsprechend dem berberinartigen Charakter wurde durch Kochen von Dehydrocorydalinhydrojodid mit Aceton u. W. und Übersättigen der klar gewordenen Fl. mit NaOH eine Acetonverbindung des Dehydrocorydalins als erstarrendes Öl erhalten. Aus demselben wurde nach dem Verf. von GAZE (**90**. I. 590) durch Erhitzen mit Chlf. und A. am Rückflufskühler ein Körper in gelben Krystallen gewonnen (Dehydrocorydalin), der noch näher zu untersuchen ist. Die Acetonverb., in W. suspendiert, unter tropfenweisem Zusatz von HCl bis zu schwach saurer Rk. erwärmt, lieferte Dehydrocorydalinchlorhydrat zurück. — $C_{22}H_{22}NO_4HBr + 4H_2O$, gelbbraune Nadeln, sintert bei 126°, schmilzt dann zu braunem Öl, wird am Licht gelbgrün, dargestellt wie das Chlorhydrat. — $C_{22}H_{22}NO_4.H_2SO_4 + 3H_2O$, gelbe, prismatische Krystalle. — $C_{22}H_{22}NO_4.HNO_3 + 2H_2O$, gelbe Nadeln. — $C_{22}H_{22}NO_4.CHCl_3$. *Chloroformdehydrocorydalin*, tafelförmige, fast farblose Krystalle, ähnlich denen des Chloroformberberins, F. 162—163°, erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust, erhalten durch Erwärmen von Dehydrocorydalinhydrojodid mit W., Chlf. u. NaOH auf dem Wasserbad. — Dehydrocorydalinhydrojodid in h., verd., alkoh. Lsg. mit gelbem Schwefelammon versetzt, liefert analog dem Berberin ein Wasserstoffpolysulfid, kleine, braune Nadeln. Dehydrocorydalin, in saurer Lsg. mit Zn-Staub reduziert, verwandelte sich in eine mit Corydalin isomere Base, welche sich von diesem nur durch das Au-Salz unterschied. Dieses, $C_{22}H_{27}NO_4.HCl.AuCl_3 + 4H_2O$, krystallisierte aus h. A. in hellgelben, feinen, ll. Säulen, verliert an der Luft W., wird bei 100° braun. Nach der ZEISEL'schen Methode wurden im Dehydrocorydalin vier Methoxyle gefunden; der hierbei resultierende entmethylierte Körper, swl., gelb krystallin, hatte die Zus. $C_{18}H_{15}NO_4.HJ$. Die hieraus abzuleitenden Beziehungen zwischen Berberin und Dehydrocorydalin sind bereits von E. SCHMIDT (vorhergehendes Referat) besprochen.

Bulbocapnin. Vf. bestätigt die von FREUND u. JOSEPHI (**93**. II. 923) hierüber gemachten Angaben, sowie die Zus. $C_{19}H_{19}NO_4$. Die Base, analog dem Corydalin mit J behandelt, lieferte schwarze Perjodide, die sich nicht wie beim Corydalin zerlegen liefsen, daneben in sehr geringer Menge farblose Krystalle, aber nicht wie Berberin ein Hydrojodid. Vf. versuchte, durch Erhitzen der Base in alkal. methylalkoholischer Lsg. mit Jodmethyl unter Druck die von FREUND und JOSEPHI im Bulbocapnin angenommenen drei Hydroxylwasserstoffe durch CH_3 zu ersetzen, erhielt jedoch nur das von genannten Autoren dargestellte $C_{19}H_{19}NO_4.CH_3J$,. F. 235—240° (nach FREUND 257°). Es gelang indessen, drei Acetylgruppen einzuführen und die Verb. $C_{19}H_{16}NO_4.(C_2H_3O)_3$, kleine, weifse Nadeln, zu isolieren, was für die Existenz von 3OH spricht. Dies Acetylderivat bildet ein Chlorhydrat, kleine, weifse, büschelig angeordnete Krystalle, deren Zus. noch nicht sicher ermittelt wurde. Ein Chloroplatinat der Acetylverb. konnte nicht mit Sicherheit erhalten werden.

Corycavin, $C_{23}H_{23}NO_6$, F. 216—215° (FREUND und JOSEPHI 214—215°) weit schwerer l. in A. als Corydalin, rhombische, äufserst lichtempfindliche Tafeln, durch kohlensaure u. kaustische Alkalien aus den Lsgg. gefällt, unl. im Überschufs dieser Fällungsmittel. $C_{23}H_{23}NO_6.HCl$, aus h. W. krystallisiert farblose, derbe, zu Rosetten verwachsene Nadeln. $(C_{23}H_{23}NO_6.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$, aus h. W., kleine, körnige Krystalle. Mit J liefs sich diese Base nicht analog dem Corydalin zur Rk. bringen.

— *Corybulbin*, $C_{21}H_{25}NO_4$. Vf. beobachtete die von DOBBIE u. LAUDER beschriebenen Eigenschaften, F. fand er abweichend zu 238—239°. $C_{21}H_{25}NO_4.HCl$, gelbliche, prismatische Nadeln, swl. in h. W., leichter bei Ggw. von HCl. $(C_{21}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$, amorpher, gelbweifser Nd. Mit J reagierte die Base wie Corydalin unter Bildung von $C_{21}H_{21}NO_4.HJ$, citronengelbe, 3—4 mm lange Nadeln.

Verhalten der einzelnen Basen gegen diverse Reagenzien:

	Corydalin	Dehydro-corydalin	Bulbocapnin	Corycavin	Corybulbin
Konz. H_2SO_4	Nach langer Zeit rot und violett	—	Orange, nach 15 Minuten violett	Schmutzig-grün, braun, violett	—
Konz. H_2SO_4 bei 100°	—	—	Violett	Dunkelgrün	—
Konz. HNO_3	Gelb	Gelb	Rotbraun	Rot	Gelb
ERDMANN's Reagens	Gelb, grün, violett	Gelb, grün, violett	Blau, blauviolett	Schmutzig-grün	Gelb
FRÖHDE's Reagens	Gelb, blafs-grün, hellblau	Gelb, blau	Dunkelblau	Dunkelgrün	Rot, braun, grün
Vanadin-schwefelsäure	Gelb, grün, blau	Gelb, grün, blau	Hellblau, blau	Dunkelgrün	Braun, grün

(Arch. d. Pharm. **234**. 492—536. 10/9. [1/7.] Pharm.-Chem. Inst. d. Univ. Marburg.)
SCHMITZ-DUMONT.

J. Gadamer, *Zur Kenntnis des Atropins bezüglich seines Drehungsvermögens als freie Base und in Form seiner Salze.* Durch LADENBURG ist r- und l-Atropin dargestellt worden, wonach folgerichtig reines Atropin inaktiv sein mufs. HESSE giebt jedoch $[\alpha]_D = -0{,}4°$ WILL und BREDIG $= -1{,}89°$ an; für das Sulfat fand HESSE $[\alpha]_D = -8{,}8°$. Die Präparate, die Vf. aus dem Handel entnahm, zeigten ebenfalls Drehung, Atropin. puriss. Merck, F. 114—115°, $[\alpha]_D = -8° 21'$, Atropin. sulfuric. Ph. G. III Merck $[\alpha]_D = -7°$. Um aus diesen nach Vf.'s Vermuthung noch Hyoscyamin haltenden Präparaten reines Atropin zu gewinnen, wurde das Atropin in absolutem A. gel. mit alkoh. NaOH mehrere Monate stehen gelassen, dann aus der gelb gewordenen Lsg. NaOH durch CO_2 gefällt, das Filtrat mit H_2SO_4 neutralisiert durch Tierkohle entfärbt und die weitere Reinigung durch wiederholtes Abscheiden der Base und Überführen in Sulfat bewirkt. Die freie Base aus A. krystallisiert, F. 115,5—116°, sowie das aus ihr dargestellte Sulfat u. Oxalat wurden inaktiv befunden. Das Sulfat erhielt Vf. in weifsen feinen Nadeln 1 Mol. H_2O haltend, F. 151—154° (nach HESSE soll es $2H_2O$ halten); das Krystallwasser entweicht schon an trockener Luft teilweise, völlig über H_2SO_4; F. des wasserfreien Sulfats 161°. Vergleichsweise dargestelltes reines *Hyoscyaminsulfat* zeigte wasserfrei $[\alpha]_D = -26° 48'$ bis $-27° 18'$, verliert Krystallw. an der Luft sehr leicht. Nach dem Verf. von HESSE (**92**. II. 527), fraktionierte Fällung der Lsg. von Hyoscyamin und Atropin in Aceton mit Oxals. gel. in Ä., konnte Vf. nur eine bedeutende Anreicherung des Atropins in den ersten Nd., aber keine völlige Trennung der Basen erreichen. Atropinoxalat krystallisierte am besten aus einem h. Gemisch von A. u. Aceton beim Erkalten fast quan-

titativ in Rosetten, F. 188—188,5°. Das zum Vergleich dargestellte ebenfalls wasserfreie *Hyoscyaminoxalat*, zu Rosetten vereinigte Prismen, F. 173°, zeigte $[\alpha]_D = -24° 4'$. (HESSE hat nach seinen abweichenden Angaben wahrscheinlich keine der Basen rein gehabt.) Das Goldsalz des i-Atropins, $C_{17}H_{23}NO_3.N.AuCl_4$, wurde abweichend von früheren Angaben als milchige Trübung der Lsg. ausgeschieden, die sich nach 12 Stdn. in feinen Nadeln von mattem Glanz ablagerte, F. 136—138°, schmilzt, mit W. erwärmt, zu klarer Fl., ehe Lsg. erfolgt.

Nach obigen Resultaten sind die von HESSE zur Berechnung des Hyoscyamingehaltes im Atropin gegebenen Formeln zu ersetzen durch $x = \frac{a}{b}$; $y = 1 - \frac{a}{b}$, wenn x und y die Mengen der Alkaloide oder deren Salze und a das $[\alpha]_D$ des Gemisches, b das des Hyoscyamins ist.

Anschliefsend bringt Vf. zur Kenntnis, dafs er aus verschiedenen Präparaten *Roh-Duboisin* durch Lösen in HCl und fraktioniertes Fällen mit $AuCl_3$ Scopolamin, Hyoscyamin, Atropin isolierte. Aufserdem wurde ein merkwürdiges Au-Salz erhalten, kugelige, zu flechtenförmigen Rosetten vereinigte Gebilde, F. 198°. Da dasselbe nicht mit dem Au-Salze des Pseudo-Hyoscyamins von MERCK aus Duboisia myoporoides übereinstimmte, so scheint hier ein neues Alkaloid vorzuliegen. (Arch. der Pharm. **234**. 543—51. 10/9. [1/7.] Pharm.-chem. Inst. Univ. Marburg.) SCHMITZ-DUMONT.

Duyk, *Über ätherische Öle* (Forts. von S. 358). Vf. beschreibt die bekannte SCHIMMEL'sche Zimmtaldehydbestimmungsmethode (Schütteln des Zimmtöles mit h. $NaHSO_3$-Lsg. und volumetrische Bestimmung der ungel. Nichtaldehyde) u. empfiehlt dieselbe zur Beurteilung der Güte eines Zimmtöles. — *Kümmelöl* färbt sich mit der Zeit dunkler und enthält alsdann ein Phenol, welches mit $FeCl_3$ blaue Rk. giebt. — *Cuminöl*, D. 0,921. — *Spiräaöl*, von Spiräa ulmaria, besteht fast vollständig aus Salicylaldehyd, neben geringen Mengen eines Terpens und Camphers. — *Anisöl*. Nach SQUIRE giebt das Öl beim Zusatz einer Lsg. von HCl in absol. A. eine intensiv blaue Färbung (Unterschied vom Sternanisöl, welches gelbbraun wird). *Sternanisöl*. Setzt man zu einer Lsg. von 10 Tropfen Öl in 60 Tropfen Ä. 0,15 g Na, so wird die Fl. nach EYCKMANN rasch blau; diese Färbung geht nach einigen Stunden in Gelb über. — *Fenchelöl* färbt sich nicht mit $FeCl_3$-Lsg. (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 206 bis 211. 1/9.) V. SODEN.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete*. 20. **Stephan**: *Über den Zanzibar-Copal*. Zanzibar-Copal bezogen von CAESAR & LORETZ Halle a. S., staubfein gepulvert, war nur teilweise l. in Aceton, Bzl., Eg., Chlf., PAe., Toluol, CS_2, Ä., Amylalkohol, reichlich l. in Mischungen von A. mit Ä., Bzl. oder Chlf., vollständig l. in konz. H_2SO_4, h. HNO_3 und bei längerer Digestion in 96%ig. A. Das Rohharz war frei von N u. S, enthielt 0,12% Asche (Ca, Fe, K). Aus den Prodd. der trockenen Dest. wurde Milchs., ein KW-stoff C_7H_{12}, F. 150—151°, u. ein Öl $C_{28}H_{46}O$, K. 199—201°, isoliert. Zur Abscheidung des Reinharzes wurde die alkoh. Lsg. in viel W. gegossen, es schied sich weifs, flockig ab, während ein Bitterstoff gel. blieb. Das Reinharz war völlig l. in Mischungen von A. mit Ä., Chlf., Bzl., ferner in Amylalkohol, Anilin, Phenol, wl. in sehr verd. KOH, unl. in konz. KOH-Lsg. Aus der Lsg. in Ä. liefs sich durch Sulfitlauge kein Keton oder Aldehyd ausschütteln; durch wss. oder alkoh. KOH oder verd. H_2SO_4 wurde das Reinharz nicht verseift. Das Reinharz, in A. haltigem Ä. gel., gab mit $^1/_{00}$ig. wss. KOH geschüttelt an diese *Trachylols*. und *Isotrachylols*. ab, im Ä. verblieben zwei Resene und das ätherische Öl. Die SS. gel. in A. wurden mit alkoh. Pb-Acetat versetzt, das Pb-Salz der Trachylols. fiel weifs aus, das der Isos. blieb gel. Trachylols. $C_{56}H_{88}O_8$, weifses Pulver, F. 165°, l. in k. absolutem A., zeigt im übrigen die gleiche Löslichkeit wie das Reinharz; aus Lsg. in Eg. und in verd., mit HCl gesättigtem A. wurde die S. in Sphärokrystallen,

F. 168°, erhalten. Von Salzen wurde $C_{56}H_{86}K_2O_8$ und $C_{56}H_{86}CuO_8$ darg... Bildung eines Monoacetyl- u. Monobenzoylderivates giebt die Formel $C_{54}H_{..}$ $(CO_2H)_2$ für die S. Methoxyl liefs sich in ihr nicht nachweisen. In konz. ... sich die S. unter Entwickelung von SO_2 und Bildung eines durch viel W. ... baren sulfonirten Körpers. Die Lsg. der S. in konz. HNO_3 bei mäßiger ... scheidet, in W. gegossen, einen gelben, flockigen Nitrokörper ab, in Lsg. ... Oxals. u. Pikrins. Schmelzendes KOH spaltet Oxals. u. Salicyls. aus der S. ...

Isotrachylols. wurde aus der alkohol. Lsg des Pb-Salzes nach Ausfäll... Pb mit H_2SO_4 durch Eingiefsen in W. als weifses Pulver abgeschieden. ... Salze u. der Acetylverb. gaben die Formel $C_{56}H_{85}(OH)(CO_2H)_2$. Folgend die ... schiede der beiden SS.:

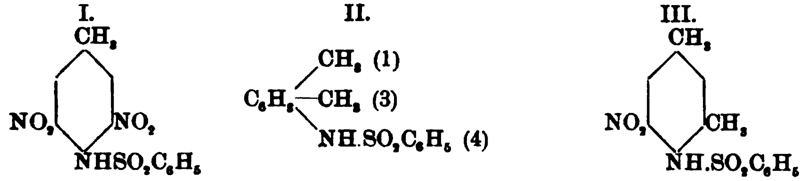
Trachylols.	Isotrachylols.
wl. in Aceton, Ä., Chlf.; F. 165°, in alkoh. Lsg. durch Pb-Acetat gefällt; Acetylverb. wl. in CS_2.	ll. in Aceton, Ä., Chlf.; F. 15..., in alkoh. Lsg. durch Pb-Acetat ... gefällt; Acetylverb. ll. in CS_2.

Die von den SS. befreite Ä.-Lsg. des Reinharzes wurde in 10 Vol. W. eing... und nach Abdunsten des Ä. das ätherische Öl durch einige Wochen ... Destillieren der Fl. mit Wasserdampf abgetrieben. Der Destillationsrückstand ... durch Schütteln mit PAe. von den letzten Spuren Öl befreit, wiederholt mit ... KOH-Lsg. ausgekocht, bis die Lsg. nicht mehr gelb gefärbt, fein zerrieben ... zur Entfernung von KOH-Verb. ausgekocht (es ging nichts in Lsg.) und ... Die in Ä. l. Substanz, ein gelber Körper, F. 75—77°, $[\alpha]_D$ —12,56°, $C_{..}H_{..}$ ... neutraler Rk. wird vom Vf. als *α-Copal-Resen* bezeichnet, enthielt weder ... noch Hydroxyl; der in geringer Menge verbleibende, in Ä. unl. graugelbe ... $C_{25}H_{38}O_4$, *β-Copal-Resen*, von neutraler Rk., zers. sich über 140° vor dem Sch... Die obige alk. Auskochung der Roh-Resene schied nach Ansäuerung mit HCl ... zur Unters. unzureichende Menge gelber Substanz ab. Der bei Darst. des ... in der wss. Lsg. verbleibende Bitterstoff wurde mit Ä. ausgeschüttelt, da er ... dampfen zers.; der Rückstand der Ä.-Lsg. in A. gel., mit W. verdünnt, ... Reinigung mit Pb-Acetat gefällt, der geringe Nd. abfiltriert, Pb durch H_2S ... der Lsg. gefällt und mit Ä. der reine *Bitterstoff* ausgeschüttelt, schwach gelb... stanz, l. in W., Ä., A., kohlensauren u. ätzenden Alkalien, seine alkoh. Lsg. ... sauer, wird durch $FeCl_3$ gelbrot gefällt, durch Pb-Essig getrübt, $FeSO_4$ ... ihm keine Gerbstoff-Rk., durch Kochen mit verd. H_2SO_4 wird keine Glukose ... spalten, er ist also kein Glukosid.

Das *ätherische Öl* war schwach gelb, dickflüssig, von harzartigem Geruch, ... konz. H_2SO_4 dunkelrot, scheidet in Kältemischung keinen festen Körper ab, ... CO_2 fraktioniert bei 100° geringes Destillat von angenehmem Geruch, die ... fraktion lag bei 200—215° scheinbar bereits ein zers. Prod. Die Zus. des ... Copals war: 80% Trachylols.; 4% Isotrachylols.; 6% Resene; 0,42% Verunreinig... 0,12% Asche; Bitterstoff, Öl u. Verlust 9,46%. (Die Abhandlung erscheint ... licher als Sonderdruck im Buchhandel.) (Arch. der Pharm. **234.** 552—60. 10.9. ... Pharm. Inst. Univ. Bern.) Schmitz-Du...

Ch. Rabaut, *Über einige Phenylsulfamide.* Die Fortsetzung der früheren ... (**95.** II. 91) ergab folgende Resultate: *Phenylsulfo-p-amidotoluol*, $C_6H_4<^{CH_3}_{NH \cdot SO_2C..}$ aus p-Toluidin und $C_6H_5SO_2Cl$, F. 122°, fast unl. in W., ll. in A., Bzn. u. Ae... — Dinitroprod., F. 178—179°, giebt beim Spalten mit HCl Dinitrotoluidin, F. ... Das nitrierte Sulfamid hat also Formel I. — Amidoprod., weifse Krystalle F. ... bis 144°. — *Phenylsulfo-α-m-amidoxylol* (II.), aus α-m-Xylidin und $C_6H_5SO_2..$

weiße Krystalle F. 128—129°, giebt mit HNO_3 ein Nitroprod. (III.), F. 152—153°, welches beim Spalten mit HCl Nitro-α-m-xylidin, F. 68—69°, liefert. Mit $KMnO_4$ wird das Sulfamid ebenso wie das vorherige Prod. verbrannt. Das dem Nitroderivat entsprechende Amidoprod. hat F. 140—141°.



Phenylsulfo-p-amidoxylol, $C_6H_3\langle^{CH_3\,(1)}_{NH.(2)SO_2.C_6H_5}{}_{CH_3\,(4)}$, aus p-Xylidin und $C_6H_5.SO_2Cl$, weiße Krystalle, F. 138—139°, wird durch $KMnO_4$ zerstört. — Dinitroprod., F. 174—175°. — Das entsprechende Amidoderivat hat F. 180—181°. — Während die Sulfamide gegen $KMnO_4$ sehr unbeständig sind, werden sie durch HNO_3 nicht oxydiert, aber leicht auch durch verd. HNO_3 nitriert (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1035—37. 5/9. Paris. Mediz. Fakultät.) HESSE.

P. Genvresse, *Über das Trioxyphenylendisulfid.* Das früher vom Vf. gewonnene *Diphenylendisulfid*, $C_6H_4<^{S}_{S}>C_6H_4$ (vergl. **96**. I. 1128) ist auch von KRAFFT und LYONS (**96**. I. 814), welche es *Thianthren* nennen, dargestellt worden. — Vf. hat dieselbe Verb. nun auch durch Einw. von S auf Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ erhalten, daneben eine noch nicht untersuchte, swl. Verb., welche sich mit H_2SO_4 violett färbt. Das von KRAFFT und LYONS (l. c.) beschriebene *Thianthrendioxyd* ist vom Vf. (**96**. I. 1128) unter dem Namen *Diphenylendithionyl* erwähnt worden. KRAFFT u. LYONS nehmen an, daß beim Diphenylendisulfid die beiden S-Atome in o-Stellung stehen. Aus der Darst. des Hexamethyldiphenylendisulfids (vergl. unten) leitet Vf. einen weiteren Beweis für die m-Stellung der S-Atome ab. — *Hexamethyldiphenylendisulfid*, $(CH_3)_3.C_6H<^{S}_{S}>C_6H(CH_3)_3$, aus 100 g Mesitylen, 50 g S und 20 g $AlCl_3$ gewonnen, zähe Fl., K_{15}. 275° (zers.), l. in Benzol und Eg., wird durch H_2SO_4 rot gefärbt. — *Hexamethyldiphenylendisulfon*, $(CH_3)_3.C_6H<^{SO_2}_{SO_2}>C_6H(CH_3)_3$, aus vorst. Prod. mit Eg. u. CrO_3 dargestellt, weißgelbliche Krystalle (aus Eg.), F. >300°, l. in Bzl., Eg., A., unl. in Alkalien.

Trioxyphenylendisulfid, $C_6HS_2(OH)_3$ (vergl. **96**. I. 1128), ist sll. in Ä., swl. in Aceton, unl. in PAe. Vf. beschreibt seine Verss. zur Anwendung des Sulfids als Farbstoff, sowie das Verhalten des Prod. gegen Salz, NaOH, Baryt und $AgNO_3$, aus welchen er folgert, daß dasselbe eine einheitliche Substanz und nicht ein Gemenge ist. — *Verbindung des Trioxyphenylendisulfids mit Phtalsäureanhydrid.* Ein Gemisch von 2 Mol. Disulfid und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid wurde zehn Stunden auf 200° (Rohr) erhitzt. Einwirkungsprod. zur Entfernung des nicht in Rk. getretenen Sulfids mit sd. W. behandelt und der unl. Rückstand in sd. A. gel., wodurch eine rote Lsg. mit grünem Reflex erhalten wird. Beim Verdampfen der Lsg. wurde ein nicht kryst. Körper $C_{20}H_8S_4O_7$, F. 185°, l. in A. u. Alkalien, gewonnen. Die alkoh. Lsg. färbt ungebeizte Baumwolle rosig. — Durch Einw. von salpetriger Säure, durch Verb. mit Nitrosodimethylanilin u. Benzidin wurden neue Farbstoffe dargestellt, welche später beschrieben werden sollen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1038—48. 5/9.) HESSE.

E. von Meyer, *Zur Kenntnis der p-Toluolsulfinsäure.* (Vorläufige Mitteilung.) Aus p-Toluolsulfins. wurde mittels Einw. von Natriumnitrit die *Ditoluolsulfhydroxam-*

säure, weifse Krystalle, F. 147—148° (zers.), erhalten, welche in Eg. mit p-Toluolsulfins. sich kondensiert und nach der Gleichung:

$$(C_7H_7SO_2)_2N(OH) + HSO_2C_7H_7 = H_2O + (C_7H_7SO_2)_3N$$

Tritoluolsulfonamid, weifse Krystalle, F. 186°, bildet. Dieselbe Verb. wurde durch Einw. von salpetriger S. auf p-Toluolsulfins. (in Eg. gel.) erhalten. — Mit Formaldehydlsg. wurde aus der Sulfins. wahrscheinlich *p-Tolyloxymethylsulfon*, $C_7H_7.SO_2.CH_2O$, F. 90°, gewonnen, welches eine Acetyl- und Äthylverb. bildet. — Auf Veranlassung des Vf.'s hat **Hälssig** die Aminsalze der p-Toluolsulfins. studiert. Mit NH_3 in alkoh.-ätherischer Lsg. entsteht das Ammonsalz der Toluolsulfins., F. 175°, unter Ausschlufs von W. (in trockenem Bzl.) p-toluolsulfonsaures Ammon. Mit Anilin, Toluidin, Xylidin entstehen kryst. Salze. Das Anilinsalz schm. bei 118° u. spaltet über 160° W., Toluol und SO_2 ab. Der Rückstand ist ein in A. mit blauvioletter Farbe l. Körper. — Mit Phenylhydrazin u. Hydrazinhydrat bildet die Sulfins. kryst. Salze, mit salzs. Phenylhydrazin entsteht auch *p-Toluolsulfonphenylhydrazid*, weifse Nadeln, F. 155°. — Bei Einw. von Hydroxylamin wird nach der Gleichung:

$$C_7H_7SO_2H + H_2NOH = H_2O + C_7H_7SO_2NH_2$$

Toluolsulfonamid erhalten. Aldoxime u. Ketoxime wirken anders ein, mit Acetoxim entsteht z. B. p-toluolsulfonsaures Ammon neben p-Toluolsulfonamid und Aceton. (J. pr. Chem. **54**. 95—97. 27/8. [13/7.] Dresden. Techn. Hochschule.) HESSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ém. Bourquelot, *Einflufs des umgebenden Mittels auf die Aktivität des oxydierenden Ferments der Pilze.* Bei seinen Verss. über oxydierende Substanzen fand SCHÖNBEIN, dafs dieselben mit Anilin Färbungen geben. Versetzt man aber einen Auszug eines fermentreichen Pilzes mit Anilinwasser, so entsteht erst nach einiger Zeit eine schwachgelbe Färbung. Da die alk. Natur des Anilins der oxydierenden Wirkung des Ferments hinderlich sein konnte, so wurden Anilinlsgg. angewandt, welche mit wechselnden Mengen Eg. versetzt waren, nachdem einige Vorverss. gezeigt hatten, dafs durch Eg. die oxydierende Einw. des Ferments auf Guajaktinktur nicht verhindert wurde. Die Verss. wurden mit einem Auszug aus Russula delica unternommen, welcher unter den früher (**96**. I. 124) unters. Pilzarten am wenigsten gefärbt ist. Die Verss. wurden aufser mit Anilin auch mit o- und p-Toluidin angestellt. — Gemische von Anilin, W. u. Fermentlsg. wurden mit 1, 2, 4, 10, 20 u. 50‰ Eg. versetzt; die Fll. wurden sofort stark gefärbt, während eine Vergleichsfl. ohne Eg. nach einigen Stunden kaum gefärbt war. — o- u. p-Toluidin gaben analoge Resultate, mit ersterem war die Färbung violettblau, mit letzterem rosig. Beim Ausschütteln der Fll. mit Ä. wurde dieser gefärbt. — Ähnliche Versuche wurden mit Phenol angestellt. Das Ferment bräunte eine wss. Phenollsg. stark. Bei Zusatz von Eg. wurde die Färbung verhindert, dagegen mit Sodalsg. befördert. — Es ergiebt sich also, dafs die Ggw. einer S. oder eines Alkalis je nach den zu oxydierenden Substanzen bei den durch das Pilzferment bewirkten Oxydationen eine wichtige Rolle spielen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 260—63. [27/7.*].) HESSE.

Ém. Bourquelot, *Unter dem Einflufs des oxydierenden Fermentes der Pilze oxydierbare Verbindungen.* Die in der vorstehenden Arbeit mit Phenol, Anilin und den Toluidinen angestellten Verss. wurden auf andere Verbb. ausgedehnt. Es ergab sich, dafs o-, m-, p-Kresol, Hydrochinon, Pyrogallol, Resorcin, Guajakol, Eugenol, m-Toluidin und Xylidin unter dem Einflufs des Fermentes in der verschiedensten Weise gefärbt werden. Die Einw. des Fermentes kann in gewissen Fällen mit den in der Farbstoffindustrie angewandten Oxydationsmitteln verglichen werden. Es er-

hellt dieses besonders aus den Verss. mit dem „Anilin für Rot“. 10 g desselben wurden in 300 ccm W. gel., mit 5 g Eg. versetzt und filtriert. Zum Filtrat wurden 50 ccm der Maceration von Russula delica gegeben u. durch die Lsg. mittels der Wasserstrahlpumpe ein Luftstrom gesaugt. Nach einigen Minuten nimmt die Lsg. eine violettrote Färbung an. Bei Zusatz einer gesättigten Salzlsg. zu der konz. Fl. wird ein Farbstoff ausgefällt. Dieses Resultat hat besonders deshalb Interesse, weil es mit dem in W. lösl. Anteil von nur 10 g des Pilzes gewonnen wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 315—17. [3/8.*].) HESSE.

Ém. Bourquelot, *Neue Untersuchungen über die oxydierenden Fermente der Pilze.* Zum Nachweis der oxydierenden Fermente wurde die Blaufärbung der Guajaktinktur benutzt (vgl. **96**. I. 124. 656. 756). Diese Rk. ist aber nicht spezifisch genug, da sie sowohl durch die Lakkase wie durch das auf Tyrosin wirkende Ferment von Russula bewirkt wird. Vf. hat daher untersucht, ob die mittels der Guajakrk. in einer Anzahl von Pilzarten charakterisierte, oxydierende Substanz immer mit dem Tyrosinferment identisch ist. Es ergab sich, daſs auf Tyrosin das Ferment folgender Pilze einwirkte: Boletus tesselatus, scaber, felleus; Russula ochracea, integra, delica, virescens, foetens, furcata, lepida, pectinata, lutea, citrina, cyanoxanta; Lactarius volemus, piperatus, theiogalus, fuliginosus, vellereus; Paxillus involutus; Psalliota campestris; Hebeloma mitratum; Amanita vaginata, spissa; Scleroderma vulgare. Alle diese Pilze bläuen auch stark Guajaktinktur. Dagegen wirken folgende Pilze weder auf Guajaktinktur, noch auf Tyrosin ein: Boletus edulis, appendiculatus; Clitocybe infundibuliformis; Amanita rubescens; Scleroderma verrucosum; Hydnum repandum. — Mit einigen Arten, deren wss. Auszug nur langsam auf Guajaktinktur einwirkt, wurde auch eine langsame Einw. auf Tyrosin beobachtet: Amanita pantherina; Collybia fusipes, radicata; Elaphomyces asperulus. Auf Tyrosin wirkt nicht ein: Nyctalis asterophora. Mit einigen dieser Extrakte wird das Tyrosin momentan gefärbt, mit anderen erst nach einiger Zeit. Es ist möglich, daſs diese letzteren Auszüge noch leichter als das Tyrosin oxydierbare Substanzen enthalten. Es ergiebt sich also aus der vorstehenden Unters., daſs bei allen untersuchten Pilzarten das oxydierende Ferment immer das auf Tyrosin wirkende ist.

Zum Vergleich wurden auch einige Pflanzen untersucht, welche nach SCHÖNBEIN (1868) reich an oxydierenden Substanzen sind, nämlich: Senecio vulgaris, Lactuca sativa, Taraxacum dens leonis und Sonchus oleaceus. Die durch Behandlung der Blätter mit 5 Tln. W. erhaltenen Fll. bläuten sofort und stark Guajaktinktur, waren aber ohne Einw. auf Tyrosin. Die oxydierende Substanz dieser Pflanzen scheint also von der der Pilze verschieden zu sein. — Der Auszug aus Löwenzahn verliert schnell, besonders am Licht, seine oxydierenden Eigenschaften, der Extrakt aus Russula delica nicht. — Bei Zusatz von einem Tropfen einer 1,5⁰/₀igen Blaus. zu 2 ccm eines Auszuges aus Lactuca sativa verliert derselbe seine Fähigkeit, Guajaktinktur zu färben. In gleicher, aber schwächerer Weise wirkt Blaus. auf die oxydierende Substanz von Russula delica ein, erst bei Zusatz von 2 ccm wird die Wirkung vollkommen aufgehoben. Die Oxydation von Tyrosin wird durch geringere Mengen verhindert.

Um die oxydierenden und die hydratisierenden Fermente zu vergleichen, wurde die Wirksamkeit eines durch Papier filtrierten Auszuges von Russula delica mit der desselben Auszuges nach Filtration durch porösen Ton verglichen (die hydratisierenden Fermente werden hierbei zurückgehalten). Es ergab sich auch für den Auszug aus Russula delica nach dem Filtrieren durch ein neues Filter eine geringere Wirkung, als für den nicht filtrierten Extrakt. (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 145—50. 15/8.) HESSE.

Émile Bourquelot, *Einwirkung des oxydierenden löslichen Fermentes der Pilze auf in Wasser unlösliche Phenole.* Bei der Unters. der oxydierenden Wirkung des

Pilzfermentes (vergl. oben) können die zu oxydierenden Prodd. auch in Äthyl- oder Methylalkohol, welche mit 50°/₀ W. verd. sind, gel. werden. Die mit Tyrosin angestellten Verss. ergaben schöne Färbungen, die beiden Alkohole selbst werden nicht oxydiert. — Zur Vervollständigung der früheren Unters. wurden die Einww. des Pilzfermentes auf das in W. unl. *o-*, *m-* u. *p-Xylenol* untersucht. Alle drei Phenole werden in verschiedener Weise oxydiert. Auch *Thymol*, *Carvakrol*, *α-* u. *β-Naphtol* wurden in den Kreis der Unters. gezogen. Mit α-Naphtol entsteht erst eine violette Färbung, dann ein hellblauer Nd., mit β-Naphtol ein weifser, allmählich gelb werdender Nd. — Das oxydierende Ferment der Pilze wirkt also nicht auf alle Phenole ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 423—25. [31/8.*]; ausführlicher J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 241—48.) HESSE.

Heinrich Vogel, *Denitrierende Bakterien.* Anknüpfend an die Mitteilungen von JAHN (**96**. II. 671) und HILTNER (**95**. II. 682) giebt Vf. ein eingehendes Referat der STUTZER- u. BURRI'schen Arbeit: „Über Nitrat zerstörende Bakterien u. den durch dieselben bedingten Stickstoffverlust", welche bereits (**95**. II. 571) des Genaueren besprochen ist. (Die vom Vf. zum Schlufs abgegebene Meinung betreffs der Nutzanwendung, die aus den STUTZER-BURRI'schen Arbeiten zu folgern ist, deckt sich mit den von jenen Forschern gezogenen und ausgesprochenen Schlüssen vollständig. Es kann indessen unter keinen Umständen richtig sein, in einem Material wie Stallmist, das erst in einem gewissen Grade der Vergärung zur vollen Wirkung kommt, von vornherein gleich nach seiner Produktion alle Mikroorganismen abzutöten. Der Ref.) (Apoth.-Ztg. **11**. 704—6. 16/9.) HAEFCKE.

J. Klie, *Untersuchungen des Wachstums von Bact. typhi abdominalis und Bact. coli commune in Nährböden mit verschiedenem Prozentgehalt an Gelatine bei verschiedenen Temperaturen.* Bei höherer Temperatur (21—22°) kommen bei Typhus- u. Colikulturen in 10°/₀ig. Gelatine zuweilen abweichende Formen der Bakterienkolonien vor, die bei niedrigerer Temperatur (16—18° C.) auch in verdünnterer (3,3—5°/₀iger) Gelatine deutlich zu Tage treten u. in solchen Nährböden genau untersucht werden können. Die Veränderung der Kultur kann dreifacher Art sein, je nach den Wärmegraden. Dagegen sind vier Hauptwachstumsformen der Kolonien in verd. Gelatinen zu beobachten: a. solche mit glattem Rande (gewöhnliche Form), b. solche, von deren Rande ausgewachsene Bakterienfädchen ausgehen; c. Kolonien, die völlig in Auflösung begriffen sind, u. aus welchen die Bakterien einzeln ausschwärmen, d. Kolonien, aus welchen kleine Bakterienverbände auswandern. Die vier Wachstumsformen gelten nicht allein für tieferliegende Kolonien, sondern auch für Oberflächenkolonien. Ein Unterschied zwischen den Kolonien beider Bakterienarten bezüglich Bildung, bezw. Nichtbildung von Spiralen bei der Züchtung in verdünnten Gelatinen ist nicht vorhanden. Sowohl der Typhusbacillus, als auch das Bact. coli comm. zeigen bei geeigneten Lebensbedingungen nicht Spiralenbildung. Ein gradueller Unterschied zwischen den Kulturen der beiden läfst sich nur insoweit erkennen, als derselbe durch die Gröfse der Kolonie und durch die Anzahl der von derselben ausgehenden Fädchen bedingt wird. Die Kolonie des Bact. coli comm. ist im allgemeinen gröfser, als die gleichalterige Typhuskolonie, bildet aber nicht so zahlreiche Fädchen. Dieser Unterschied läfst sich am besten nach einem Wachstum von 24—36 Stdn. in 3,3°/₀ig. Gelatine bei 18—19° C. beobachten. Das Verfahren ist jedoch nicht zur Differenzialdiagnose zu verwerten, da Übergänge von der einen Form zur anderen bei beiden Bakterien beobachtet sind, u. es vermutlich Fälle giebt, wo sich die Kulturen überhaupt nicht unterscheiden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **20**. [Abtlg. I.] 49 bis 63. Hamburg. Pathol.-anatom. Inst. Erlangen.) PROSKAUER.

Claudio Fermi, *Stickstofffreie Mikroorganismen und Enzyme?* Vf. stellte sich im Hinblick auf die von WINOGRADSKY gefundene Thatsache, dafs unter den von

ihm untersuchten Arten von Mikroben nur ein Clostridium fähig war, den atmosphärischen N festzuhalten, die Frage, ob das Leben ohne N bei Mikroorganismen möglich sei, ob also solche existieren, deren Körper keinen N besitz, bezw. ob die bei derartigen Verhältnissen event. gebildeten Enzyme N-freie Körper wären. Vf. benutzte reine Lsgg. von Saccharose als Nährboden und verfuhr dabei so, dafs er die Kultur von Agar darauf übertrug, und von da auf eine zweite, dritte und endlich auf die zu analysierende Flüssigkeit. Der Rohrzucker war in einem nach SOXHLET's Verf. gereinigten destillierten W. gel.; auch die Behälter für die Lsgg. waren mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 ausgekocht, dann mit destilliertem W., Oxals. und wieder mit dest. W. gewaschen. Der N wurde nach LASSAIGNE'scher Vorschrift nachgewiesen, und zwar in den Kulturen, nachdem sie 15, 30 u. 60 Tage lang gezüchtet worden waren. Zur Kontrolle dienten Lsgg. von Glykose mit Ammoniumtartrat u. -phosphat. Von Mikroorganismen wurden angewandt Asperg. niger, Penic. glaucum, Saccharom. ellipsoideus, Sacch. Rivoltae, mit I.—IV. bezeichnete Hefen, 6 Oidiumsorten u. ferner Bakterien aus Luft, W. und Erde. Die Kulturen wurden teils bei Ggw., teils unter Zutritt des atmosphärischen N gehalten. Diejenigen Saccharomyceten, Oidien, Hyphomyceten und alle jene Mikroorganismen, die auf reinem Rohrzucker gediehen, produzierten Invertin, wiesen aber keinen N auf, enthielten letzteren aber stets, sobald sie auf Ammoniumsalz gezüchtet waren.

Bei der Prüfung auf Enzyme benutzte Vf. hinsichtlich der Bildung des *Invertins* auf Glycerinlsg. den Asperg. niger, welcher einzig auf der Saccharose- u. Glycerinlösung ein genügendes Quantum Invertin erzeugte. Sonst wurden alle genannten Organismen auf Enzyme geprüft. Die Analyse ergab keine Spuren von N im Enzym des Saccharomyces-, Oidium- oder Hyphomyceteninvertins. — Von den auf glycerinhaltigen Lsgg. gedeihenden Mikroben entwickeln nur der Bac. fluorescens ein proteolytisches Enzym. Auch dieses enthielt in diesem Falle keine Spuren von N.

Die Ergebnisse stellt der Vf. zu folgenden Sätzen zusammen: 1. Von den vielen untersuchten Mikroorganismen band keiner auf 5% reinen Saccharoselsgg. gezüchteten den atmosphärischen Stickstoff; hierin stimmen die Unterss. des Vfs. mit denen WINOGRADSKY's überein. — 2. Es existieren Mikroorganismen, die besonders den Saccharomyceten, den Oidien und Hyphomyceten angehören, welche, auf N-freien Nährböden kultiviert, gegen die empfindlichste N-Rk. von LASSAIGNE sich N-frei zeigen. Bestehen diese Verbindungen ausschliefslich aus ternären Verbindungen? — 3. Einige auf N-freien Nährböden entwickelte Mikroben können ein Proteolin und Invertin bilden. — 4. Letzteres und das proteolytische Enzym zeigten sich ebenfalls als N-freie Körper; es ist möglich, dafs, wie die Zus. des Protoplasmas wechselt, auch jene der Enzyme variiert. — 5. Das Leben ist möglich auf Substraten, in denen man mit den empfindlichsten Verff. weder N, noch mineralische Salze nachweisen kann. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. **2**. [Abtlg. II.] 505—12. Hyg. Inst. Rom.)

PROSKAUER.

Analytische Chemie.

M. C. Schuyten, *Ein neues Reagens zum Nachweis und zur Bestimmung von Nitriten.* Die von SCHAACK (**94**. II. 1022) benutzte Bildung von Nitrosophenyldimethylpyrazolon zur Bestimmung des Antipyrins wird vom Vf. zum Nachweis und zur Bestimmung von Nitriten vorgeschlagen unter Benutzung des Antipyrins als Reagens. 5 ccm einer Lsg. von Antipyrin 1 : 100 in Essigs. ($^1/_{10}$) werden mit dem gleichen Volum der zu untersuchenden Fl. gemischt; die Grünfärbung tritt innerhalb einer Minute ein und ist scharf bis auf $^1/_{20000}$ Nitrit. Oxydierende Substanzen, wie Eisenoxydsalze, wirken störend. HCl u. SO_2 verwandeln die grüne Färbung in eine

gelbe. Das Verf. zur quantitativen Bestimmung ist ein kolorimetrisches. Die Typenlösungen schwanken zwischen $^1/_{1000}$ und $^1/_{20000}$ Nitritgehalt. Mittels Vorverss. bereitet man Lsgg. der zu untersuchenden Substanz, welche den Gehalt an 1 Nitrit auf 1000 W. nicht überschreiten. Da CaO, Alkalien, Cl, Br, J, S, H_2S, Carbonate, Phosphate, Nitrate, Borate, Sulfate, die Salze von K, Na, NH_4, Ca, Ba, Mg, Al, Zn, FeO, Pb, Bi, Cd, Sn, sowie organische Körper (Zucker, A., Phenole) in nicht zu konzentrierter Lsg. ohne augenblicklichen Einfluſs sind, scheint das Verf. für Unterss. von Trinkwässern praktisch zu sein. (Chem.-Ztg. **20**. 722—23. 16/9.) HAEFCKE.

F. Glaser und **K. Mühle**, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Medizinalweinen.* 100 ccm Wein werden in einem Zersetzungskolben für 250 ccm auf dem Drahtnetz zur Sirupkonsistenz verdampft, nach dem Erkalten 25 ccm konz. Salpeters. zugegeben und über ganz kleiner Flamme bis zur eintretenden Rk. erwärmt. Die Zers. geht dann spontan mit groſser Lebhaftigkeit vor sich. Nach dem Aufhören der Gasentw. werden 75 ccm konz. Salpeters. zugesetzt und über kleiner Flamme bis fast zur Trockne verdampft. Man läſst erkalten und schlieſst den Rückstand mit 10 ccm konz. Schwefels. u. 1 Tropfen Hg auf. Darauf füllt man bis zur Marke auf und verwendet für die Bestimmung der P_2O_5 100 ccm = 40 ccm Wein. Man neutralisiert nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïn oder Rosols. mit NH_3 und verfährt entweder nach der Molybdän- oder der Citratmethode. Letztere giebt naturgemäſs etwas niedrige Resultate, da CaO, bezw. Fe in zu geringen Mengen vorhanden sind. Prozentisch ausgedrückt, ist die Differenz bei Weinen jedoch unerheblich (? der Ref.). In zweifelhaften Fällen ist nur die Molybdänmethode zu verwenden. — Will man den Wein für die Bestimmung der P_2O_5 veraschen, so muſs man die Asche vollständig weiſs brennen. Vff. fanden, daſs von den Kohleresten groſse Mengen von P_2O_5 zurückgehalten wurden. (Chem.-Ztg. **20**. 723. 16/9. Pommritz. Agrikultur-chem. Versuchsstation.) HAEFCKE.

M. Hönig und **G. Spitz**, *Über die maſsanalytische Bestimmung der Borsäure.* Vff. haben zur Bestimmung von Bors., auch neben Kohlens., folgende zwei Methoden ausgearbeitet:

I. Methode beruht darauf, daſs freie Bors. bei Ggw. von überschüss. Glycerin unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit Alkali unter scharfem Farbenumschlag titrimetrisch bestimmt werden kann. — A. Bestimmung des Alkalis u. der Bors. in Alkaliboraten: Eine unter der Sättigungsgrenze des Salzes liegende Menge, etwa 30 g pro Liter, wird in W. zu einem bestimmten Volum gel. und in einem aliquoten Teil der klaren Fl. mit Methylorange u. $^1/_2$-Normals. das Alkali bestimmt. Zu derselben Lsg., welche nun die gesamte Bors. in freiem Zustande enthält, werden 2—3 Tropfen Phenolphtaleïn und für je 1,5 g Borat in dieser Konzentration ungefähr 50 ccm Glycerin hinzugefügt u. darauf $^1/_2$-Normallauge bis zur Rotfärbung. Alsdann setzt man weiter 10 ccm Glycerin zu und beobachtet, ob Entfärbung eintritt, was in der Regel das erste Mal der Fall ist. Durch tropfenweises Zufügen von $^1/_2$-Normallauge wird wieder Rotfärbung herbeigeführt, wieder etwa 10 ccm Glycerin zugesetzt und diese Prozedur so oft wiederholt, bis scharfer Farbenumschlag ohne Verschwinden bei erneutem Glycerinzusatz eintritt. Die Lauge muſs absolut frei von CO_2 sein, weil sonst neben der Rk.: $B_2O_3 + 2NaOH = 2NaBO_2 + H_2O$ eine zweite: $2B_2O_3 + Na_2CO_3 = Na_2B_4O_7 + CO_2$ verläuft. Die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge mit 0,0175 multipliziert, geben Gramme B_2O_3 in dem zur Unters. verwandten Teil der Lsg. Will man in einem Gemenge von Carbonaten u. Boraten nur Bors. bestimmen, so kocht man nach der Ermittelung des Gesamtalkalis die Lsg. einige Minuten am Rückfluſskühler, spült letzteren in das Kölbchen aus und verfährt wie angegeben. Soll gleichzeitig auch CO_2 bestimmt werden, so geschieht dies gewichtsanalytisch, nur muſs dann zwischen den Absorptionsapparaten u. dem geräumigen Zersetzungsgefäſs

ein Rückflußkühler eingeschaltet werden. In das Zersetzungsgefäſs giebt man eine gemessene Menge $^1/_2$-Normalsäure. Nach beendigter Rk., Abkühlen etc. wird der Überschuſs an Salzs. mittels Methylorange u. Lauge bestimmt und darauf B_2O_3 wie oben ermittelt. — B. Unters. von in W. unl. Boraten (Boronatrocalcit, Boracit, Pandermit etc.). 2 g werden mit 50 ccm $^1/_2$-Normalsäure am Rückfluſskühler gekocht (bei gleichzeitiger Bestimmung von CO_2 wie oben), nach dem Erkalten der Lsg. u. Ausspülen des Kühlers wird nach Zusatz von Methylorange der Überschuſs an S. beseitigt, B_2O_3 bestimmt und aus der verbrauchten S. und Lauge die Menge der an B_2O_3 gebundenen Basen und die der B_2O_3 selbst berechnet. — C. Bestimmung der Bors. in Silikaten, Gläsern, Emails etc.: SiO_2 wird abgeschieden durch Schmelzen mit $NaKCO_3$, Auslaugen der Schmelze mit W., Versetzen der Lsg. mit einer dem angewandten Alkalicarbonat äquivalenten Menge eines Ammonsalzes, andauerndes Kochen, Zusetzen einer ammoniakalischen Zinkoxydlsg. und neuerliches Erwärmen bis zum Verschwinden des NH_3. Der abfiltierte Nd. wird mit h. W. ausgewaschen, das Filtrat eingeengt, in ein Kölbchen gespült und nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange u. eines kleinen Überschusses von $^1/_2$-Normalsalzs. 10—15 Minuten am Rückfluſskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der Kühler mit W. in das Kölbchen ausgespült, nach weiterem Zusatz von Methylorange die Lsg. neutralisiert und B_2O_3 wie oben bestimmt.

II. Methode stützt sich auf folgende Rkk.: 1. Kocht man in W. unl. Borate in fein gepulvertem und geschlämmtem Zustande mit einer Lsg. von $NaHCO_3$ unter Einleiten von CO_2 eine Stunde lang, so geht alle B_2O_3 als $Na_2B_4O_7$ in Lsg. — 2. In Lsgg., welche neben borsaurem Alkali noch kohlensaures enthalten, kann bei Ggw. eines Ammonsalzes (Ammonnitrat) durch $AgNO_3$ alle CO_2 quantitativ gefällt werden. Nur darf man nach dem Ausfällen den Nd. nicht länger als 10—15 Min. mit der Lsg. in Berührung lassen. — 3. Werden Lsgg. von Borax mit einem Ammonsalz (Chlorid oder Nitrat) im Überschuſs versetzt u. gekocht, so entweicht eine dem fixen Alkali äquivalente Menge $NH_3Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl + 5H_2O = 2NaCl + 2NH_3 + 4H_3BO_3$. — Die Unters. von Boraxkalk ist nach dieser Methode wie folgt auszuführen: 15 g gepulvertes Material werden mit 10 g $NaHCO_3$ unter Einleiten von CO_2 eine Stunde lang gekocht, die Lsg. auf 500 ccm aufgefüllt, zu je 100 ccm der klar filtrierten Fl. 4,3 g Ammoniumnitrat gegeben u. mit $AgNO_3$ die CO_2 vollständig ausgefällt. Nach kräftigem Durchmischen der Fl. wird auf 300 ccm aufgefüllt. 200 ccm des klaren Filtrates werden nach Zusatz von 2 g NH_4Cl im Wasserdampfstrom destilliert u. das übergegangene NH_3 titriert. Je 1 ccm verbrauchter Normals. entspricht 0,070 g B_2O_3. (Z. Angew. Ch. **1896**. 549—52. 15/9. Brünn. K. K. techn. Hochschule.) HAEFCKE.

C. Glaser, *Über die Analyse des Monazitsandes und die Bestimmung der Thorerde.* Alle Bestandteile eines Monazitsandes, abzüglich des Fe_2O_3, der SiO_2 u. Titans. nennt man „Monazit“. Analyse: Der sehr fein gepulverte Monazitsand wird entweder durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 oder durch Schmelzen mit $KHSO_4$ aufgeschlossen und die Schmelze in k. W. gegossen, wobei SiO_2 und Tantals. unl. zurückbleiben. Durch zweimaliges Abrauchen mit Fluſss., Anfeuchten des Rückstandes mit H_2SO_4, Eindampfen und Glühen wird die SiO_2 entfernt und bestimmt; der Rückstand hiervon wird wieder mit h. H_2SO_4 oder $KHSO_4$ behandelt und mit Eiswasser versetzt, wobei nun Tantals. ungel. übrig bleibt. Die beim Aufschlieſsen gewonnenen Lsgg. werden h. und k. mit H_2S behandelt, wodurch Titans. und etwaige Metalle der fünften Gruppe gefällt werden. Das Filtrat von diesem Nd. wird gekocht (Entfernung des H_2S), die freie S. mit NH_3 abgestumpft, h. mit einer h. Lsg. von oxalsaurem Ammon gefällt und eine Nacht stehen gelassen. Hierbei werden die Oxyde der Cergruppe und Thorerde niedergeschlagen; in Lsg. bleiben H_3PO_4 u. die Oxyde

von Fe, Al, Mn, Be, Y, Zr, Ca. Zur Bestimmung dieser gel. Oxyde fällt man dieselben zunächst als Phosphate mit NH_3. Die abfiltrierten und gewaschenen Phosphate werden nach dem Einäschern mit kohlensaurem Natronkali geschm., mit W. extrahiert, diese Lsg. mit dem Filtrat von der Ammoniakfällung vereinigt und in einem Teil derselben H_3PO_4 und Thonerde bestimmt. Die ungelösten Oxyde, bezw. Carbonate werden wieder in schwefelsaure Lsg. übergeführt, mit NH_3 gefällt u. im Filtrat das Ca bestimmt. Die durch NH_3 gefällten Hydroxyde dagegen werden in w. HCl gel. und die Lsg. mit NH_3 neutralisiert. Diese Lsg. wird in eine wss. Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$, zu welcher genügend Schwefelammon gesetzt ist, eingetragen, wobei Fe und Mn ausfallen, während Zirkon-, Ytter- und Beryllerde gel. bleiben. Diese drei Erden fallen beim einstündigen Kochen aus ihrer kohlensauren Lsg. aus; sie werden wieder in HCl gel. und die Lsg. mit NaOH alk. gemacht, wodurch Zirkon- und Yttererde ausfallen. Die in Lsg. gebliebene Beryllerde scheidet sich durch einstündiges Kochen des Filtrats ab. Durch Lösen der Hydroxyde des Zr und Y in warmer HCl, Sättigen mit K_2SO_4 und Erkaltenlassen scheidet man die Zirkonerde als unl. Doppelsalz ab, während Yttererde aus dem Filtrat durch NH_3 gefällt wird.

Die Trennung der gefällten Oxalate der Cergruppe und des Thoriums geschieht folgendermaßen: Die durch Glühen in die Oxyde übergeführten Oxalate werden in H_2SO_4 gel. (freie S. mit NH_3 abstumpfen) und die sd. Lsg. mit einer sd. Lsg. von überschüssigem oxalsauren NH_4 und kurze Zeit darauf, bevor Abkühlung eintritt, mit einigen Kubikzentimetern essigsaurem NH_4 versetzt. Beim Abkühlen (12 Stdn.) fallen die Cermetalle als Oxalate aus, Thorerde bleibt gel. Letztere wird aus der Lsg. mit NH_3 abgeschieden und gewogen. Ce, La, Di werden nach dem bekannten Verf. durch Einleiten von Cl in die durch Alkalien frisch gefällten Hydroxyde getrennt. — Zus. eines so untersuchten Monazitsandes: SiO_2 6,4, Titans. 4,67, Tantalsäure 0,66, H_3PO_4 18,38, Pb Spur, Thonerde 1,62, CaO 1,2, CeO 32,93, Lanthan- u. Didymoxyde 7,93, Thorerde 1,43, Fe_2O_3 7,83, Zirkon- und Yttererde 13,98, Beryllerde 1,25. — Die Abhandlung enthält eine Tabelle über das Verhalten der hier genannten wichtigen Erden gegen verschiedene Reagenzien. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 782—93. 12/9. [9/7.] Baltimore; Chem.-Ztg. **20**. 612—14. 5/8.) V. Soden.

Apéry, *Reaktion des Eisenchlorids.* Beim Erhitzen einer sehr verd. Lsg. dieses Körpers färbt sich dieselbe goldgelb. Bei Zusatz von 1—2 Tropfen Eisenchlorid zu so viel W., dafs die Lsg. noch farblos ist, und beim Erhitzen des oberen Teiles der Röhre, in welchem die Lsg. sich befindet, konstatiert man eine gelbliche Färbung. Diese Rk. ist bei weniger als einem Gehalt von $^1/_{8000}$ empfindlich. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 979—80. 5/9. [10/7.*].) Hesse.

E. Harnack, *Über eine in Vergessenheit geratene Farbenreaktion der Gallussäure und des Tannins.* Wird eine wss. Lsg. von Galluss. mit Bleizucker gefällt u. KOH zugesetzt, so wird ein prächtig karminroter Nd. erhalten; der im Überschufs von KOH himbeerrot sich l. Wird eine wss. Tanninlsg. in gleicher Weise behandelt, so wird das Gemisch von der Oberfläche her rot. Die entstehende rote Pb-Verb. wurde von Buchner in den 50er Jahren beschrieben und die S. dieses durch Oxydation gebildeten Salzes *Tannoxyls.*, $C_7H_6O_6$, (vgl. Gmelin's org. Chemie 4. Aufl. III, 346) genannt. Gerbsaures Pb ist in KOH-Lsg. unl., gallussaures ll., tannoxylsaures ll., in Essigs. ist das letztere unl., die beiden ersteren ll.; in kochender konz. Essigs. ist tannoxylsaures Pb etwas l. Eine verd. alk. Lsg. des tannoxylsauren Pb in verschlossenem Gefäfs sich überlassen wird durch Selbstreduktion gelb und ist dann äufserst empfindlich gegen O; Luftzutritt hat sofort Rotfärbung von der Oberfläche her zur Folge. Die rote Verb. wird bei Ggw. von Alkali an der Luft unter Abspaltung von CO_2 rasch zerstört, weshalb die Gewinnung gröfserer Mengen des Körpers schwierig. Nach Ansicht des Vf.'s ist das rote Prod. ein Chinhydron, das

durch CO_2-Abspaltung in das bekannte Oxychinon, die Tannomelans., $C_6H_4O_3$, übergeht. Nach Erfahrung des Vf.'s können diese Oxydationsprod. sehr giftig sein (vgl. Vergiftung bei gleichzeitiger äufserlicher Anwendung von Tannin u. $KMnO_4$ Deutsche med. Wochenschrift. **1895**). (Arch. der Pharm. **234**. 537—42. 10/9. [24/7.] Halle.)
SCHMITZ-DUMONT.

Apéry, *Neues Reagens zum Nachweis von Aloë.* Die Rk. mit HNO_3, welche bisher allein zum Nachweis der Aloë diente, hat manche Nachteile. Vf. fand, dafs der Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlsg. zu einer Lsg. von Aloë sofort eine kastanienbraune Färbung bewirkt. Kein anderes Harz zeigt diese Rk. Dieselbe ist sehr empfindlich. Wenn es sich darum handelt, die Aloë in einer Mixtur oder in Pillen nachzuweisen, so werden dieselben mit A. extrahiert, der Verdampfungsrückstand der Lsg. in W. gel., die Lsg. nötigenfalls mit Tierkohle entfärbt u. die filtrierte Fl. mit Eisenchlorid versetzt. Die entstehende kastanienbraune Färbung ist um so dunkler, je konzentrierter die Lsg., d. h. je gröfser die gel. Menge Aloë ist. Mittels dieser Rk. läfst sich die Ggw. von $^1/_{8000}$ Tln. Aloë im W. nachweisen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 979. 5/9. [10/7.*].) HESSE.

A. Berg u. **C. Gerber**, *Über den Nachweis von einigen organischen Säuren in den Pflanzen.* Die von DRAGENDORFF angegebenen Rkk. für Oxalsäure, Weinsäure, Citronens. und Äpfels. sind von AUBERT (Doktorthese, Paris 1892) zu einer Untersuchungsmethode vereinigt worden. Vff. legen dar, dafs diese Methode zu verschiedenen Fehlern Veranlassung geben kann. Sie haben daher eine andere Methode unter Benutzung von Farbenrkk., welche teilweise von MOHLER, teils von den Vff. aufgefunden worden sind, ausgearbeitet. — Für die Weinsäure wird die MOHLER'sche Rk. (**91**. I. 812) benutzt. — Die Bestimmung der Citronensäure beruht darauf, dafs dieselbe durch Einw. von H_2SO_4 in Acetondicarbons. umgewandelt wird, welche durch die violette Färbung mit $FeCl_3$ und durch die Rk. mit Nitroprussidnatrium und NaOH nachgewiesen wird. Die Substanz wird $1^1/_2$ Stde. mit 5—6 Tln. konz. H_2SO_4 auf 50—60° erhitzt, zum abgekühlten Gemisch die sechsfache Menge W. gegeben und die Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt. Die in 2 Tle. geteilte äth. Lsg. wird verdampft, der eine Rückstand mit $FeCl_3$ geprüft, der andere mit sehr verd. Nitroprussidnatriumlsg. u. mit einem Tropfen konz. NaOH versetzt. Bei Ggw. von Citronens. entsteht eine orangerote Färbung. Oxals., Weins. u. Äpfels. zeigen eine ähnliche Rk. nicht.

Zum Nachweis der Äpfelsäure wird die früher (**94**. II. 628) angegebene Rk. benutzt. Mittels derselben können Weins., Citronens. u. Äpfels. von einander nicht unterschieden werden. Behandelt man aber die neutralen NH_3-Salze dieser SS. mit A. oder die trockenen SS. mit alkoh. NH_3, so löst sich allein das äpfelsaure Salz in geringer Menge, Citrat u. Tartrat sind unl. Der Verdampfungsrückstand der alkoh. Lsg. wird also die Rk. der Oxyss. (**94**. II. 628) geben oder nicht, je nachdem Äpfels. im Gemenge vorhanden war oder nicht.

In Anbetracht der vorstehenden Reaktionen gestaltet sich die Methode also folgendermafsen: Die Pflanzen werden zweimal mit Wasser digeriert, abgeprefst, das Filtrat mit Bleiacetat gefällt und die Pb-Salze mit H_2S zersetzt. Eine kleine Menge des Verdampfungsrückstandes der wässerige Lösung wird mit Kalkwasser auf Bildung eines Nd. untersucht. Entsteht ein solcher, so wird die Gesamtsubstanz mit Kalkwasser behandelt, filtriert, der Nd. mit W. suspendirt und mit Eg. versetzt. Bleibt der Nd. ungel., so ist Oxals. vorhanden. — Die essigsaure Lsg. wird nach der Filtration eingedampft und mittels der MOHLER'schen Rk. (l. c.) auf Weins. geprüft. Es ist unbedingt notwendig, diese Rk. anzustellen, da Vff. manchmal mit Kalkwasser einen in Eg. l. Nd. erhielten, welcher aber nicht weinsaurer, sondern phosphorsaurer Kalk war. — Die mit Kalkwasser behandelte, filtrierte Lsg. wird mit Ammonium-

oxalat gefällt. Man erhält so die NH_3-Salze der Citronens. u. Äpfels., welche nach den obigen Angaben getrennt und untersucht werden. — Mittels der vorstehenden Methode konnten Citronens. und Äpfels. in einer Anzahl Pflanzen, z. B. in Mesembryanthemum, in welchen sie bisher nicht aufgefunden worden sind, nachgewiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1050—55. 5/9. Marseille. Fakultät d. Wiss. Lab. von DUVILLIER.) HESSE.

J. H. de Jong, *Der Nachweis der Milchsäure und ihre klinische Bedeutung.* Auf Grund von Kontrollverss. führt Vf. die *Uffelmann'sche Reaktion auf freie Milchsäure* im Magensaft (**81**. 698) in der Weise aus, dafs 5 ccm Magensaft mit 1—2 Tropfen Salzs. vorsichtig bis zur Sirupkonsistenz eingedampft u. der Rückstand mit wenig Ä. ausgezogen wird. Darauf werden in einem Reagensröhrchen 5 ccm W. bis zur Siedehitze erwärmt, der Ä. tropfenweise auf das h. W. gegossen, wodurch er schnell verdunstet. Zu der wss. Lsg. fügt man nach ihrer Abkühlung einen Tropfen einer 5%igen Ferrichloridlsg. hinzu und vergleicht die Farbenintensität mit einer $^1/_2$‰igen Lsg. von Milchs. W. wird hinzugefügt, bis die Farben übereinstimmen; der Prozentgehalt kann dann auf bequeme Weise berechnet werden.

Die *Milchsäurebestimmung nach Richet* durch die Anwendung des Teilungskoeffizienten (**93**. I. 856), diejenige von CAHN und MERING und der Nachweis der Milchs. durch Darst. ihrer Salze sind für die praktische Medizin wenig in Anwendung gekommen. Die *Boas'sche Methode* (Überführung der Milchs. in Acetaldehyd durch Oxydation, **94**. I. 338; II. 334) wurde vom Vf. einer experimentellen Nachprüfung unterworfen. Bei Behandlung von 20 ccm Magensaft in der von BOAS angegebenen Weise erhält man eine deutliche Jodoformrk. bei Anwesenheit von mindestens $^1/_5$‰ Milchs., wenn man für gute Abkühlung der Dämpfe, für eine trockene Schale, in welcher der Ätherauszug verdunstet wird, und für reinen Ä. (**95**. I. 561) Sorge trägt. Die NESSLER'sche Rk. auf den aus Milchs. durch Oxydation entstandenen Aldehyd zeigt noch die Ggw. von $^1/_{50}$‰ Milchs. im Magensaft an, hat aber für klinische Zwecke keine Bedeutung. Im letzteren Falle soll man die Jodoformrk. verwenden. Bei der Ausführung der quantitativen Bestimmung der Milchs. nach BOAS fiel die von BOAS ermittelte Konstante von 0,00388, womit man die verbrauchte Jodlsg. zu multiplizieren hat, um den Milchsäuregehalt zu erhalten, etwas niedriger, nämlich zu 0,0030, aus. Vf. erhitzt die mit Ä. aus dem Magensaft nach BOAS extrahierte Milchs. in einem ERLENMEYER'schen Kolben mit $MnO_2 + H_2SO_4$ und führt die Dämpfe durch ein vertikal aufsteigendes Rohr in einen LIEBIG'schen Kühler ein. Der gebildete Aldehyd wird in einer durch Stöpsel luftdicht an den Kühler befestigten Vorlage, die 20 ccm W. enthält und in Eis gestellt ist, aufgefangen. Zu diesem Zwecke reicht das Kühlrohr fast bis auf den Boden der Vorlage. Der Stopfen der letzteren besitzt noch eine zweite Durchbohrung, in der eine ebenfalls durch den Kühlermantel gehende, unter dem Stopfen endende Röhre angebracht ist. Durch diese zweite Röhre kann die Luft aus dem App. entweichen, ohne dafs Aldehyddämpfe mitgerissen werden. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis ca. $^3/_4$ der Fl. überdestilliert sind. Zum Schlufs saugt man Luft durch den Apparat, um die letzten Aldehyddämpfe in den Rezipienten zu bringen; aus diesem Grunde besitzt der ERLENMEYER'sche Kolben einen doppelt durchbohrten Stopfen, der aufser mit der zur Abführung der Aldehyddämpfe bestimmten Röhre auch noch mit einer zweiten, bis auf den Boden des Kolbens reichenden versehen ist. Dieses zweite Rohr ist während der Destillation durch Schlauch mit Quetschhahn verschlossen. Die im Kühler steckenden Röhren werden schliefslich mit etwas W. ausgespült u. zum Destillat 20 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlsg. und 20 ccm reinste Natronlauge zugefügt; nach dem Schütteln läfst man einige Minuten stehen u. titriert, nach Zufügen von Salzs. im Überschufs, mit $^1/_{10}$ N.-Hyposulfitlsg. den Jodüberschufs zurück.

Schliefslich bespricht Vf. nach einer Zusammenstellung der von ihm beobachteten Krankheitsfälle die Frage, einmal ob im gesunden Magen Milchs. gebildet wird, dann die Milchsäurebildung beim Magencarcinom u. anderen Krankheiten, die Ursache der Milchsäureentstehung u. stellt die folgenden Schlufssätze auf: 1. Der stark positive Ausfall der UFFELMANN'schen Rk. (d. h. das Auftreten einer intensiv gelbgrünen Farbe) beweist einen Gehalt von mindestens 0,5°/$_{00}$ Milchs.; der negative Ausfall beweist nichts. Die Ungenauigkeit der Rk. ist den Stoffen zuzuschreiben, welche im Magensaft gel. sein können. — 2. Die oben beschriebene Abänderung der UFFELMANN'schen Rk., die sich auf Trennung der Milchs. aus dem Magensaft gründet, hat immer eindeutige Resultate gegeben; sie läfst sich schneller anstellen, als die BOAS'sche Rk., und gestattet eine Abschätzung der Milchsäuremenge. Auch die von STRAUSS angegebene Modifikation (**95**. I. 165. 346; II. 845) ist sehr empfehlenswert. — 3. Bei jeder Milchsäurebestimmung mufs auch die gebundene Milchs. mit in Betracht gezogen werden. — 4. Das EWALD'sche Probefrühstück enthält geringe Mengen Milchs. u. ist demnach weniger empfehlenswert als die Hafermehlsuppe. Die Milchsäuremenge ist indessen so gering, dafs sie beim Nachweis intensiver Milchsäurebildung nicht als Ursache derselben in Betracht kommen kann. — 5. Bei Ausführung der BOAS'schen Rk. für praktische Zwecke ist es nicht zu empfehlen, das NESSLER'sche Reagens anzuwenden, da hiermit schon die minimalsten Milchsäuremengen angezeigt werden u. diese keine klinische Bedeutung besitzen. Ein deutlicher Jodoform-Nd. in der alk. Jodlsg. bei gutangestellter Probe ist beweisend für eine intensive Milchsäuregärung. — 6. Im gesunden Magen wird keine oder höchstens nur eine Spur von Milchsäure gebildet. — 7. Beim gleichzeitigen Vorhandensein von sekretorischer und motorischer Insuffizienz kann stärkere Milchsäurebildung auftreten; sie ist also kein pathognomonisches Symptom des Magencarcinoms. Dennoch ist die Bildung von Milchsäure unter den genannten Bedingungen bei Abwesenheit von Magencarcinom Ausnahme, bei Anwesenheit fast Regel. — 8. Die Milchsäurebildung ist oft ein Frühsymptom des Magencarcinoms, kann aber auch später auftreten. (Arch. f. Verdauungskrankh. **2**. Heft 1. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Eduard Spaeth, *Über Verfälschungen von Zimmt und Macis mit Zucker und über den Nachweis des letzteren.* Zur Geschmacksverbesserung erschöpften Zimmtes, hauptsächlich aber auch wohl des Preisunterschiedes wegen wird nach Vf.'s Erfahrungen ein Zusatz von 5—10°/$_0$ Farinzucker zum Zimmt gemacht. Neu ist die Verfälschung des Macis mit ca. 20°/$_0$ Zucker. Die im Handel vorkommenden Zimmtpulver bestehen aus Ceylonzimmt oder aus Holzcassie oder aus Mischungen beider. Chinesischer Zimmt ist seltener im Handel. Wässerige Auszüge aus Ceylonzimmt zeigen eine geringe Linkspolarisation infolge des Invertzuckergehaltes von 0,5 bis 1,5°/$_0$, solche aus chinesischem Zimmt, aus Cort. cinnamom. cassiae und Holzcassie dagegen waren optisch inaktiv. Zur Vorprüfung auf Zuckerzusatz bei Zimmt eignet sich die bekannte Chloroformprobe, wobei sich der Zucker zu Boden setzt, zum Hauptverf. bedient man sich am besten des Polarisationsapparates. Man stellt sich einen wss. Auszug aus 20 g Zimmt mit 100 ccm W. dar, entfärbt 25 ccm des filtrierten Auszuges mit 2,5 ccm Bleiessig, filtriert und polarisiert das Filtrat im 200 mm-Rohr des Saccharimeters. Vf. will noch ein besonderes Sedimentiergefäfs konstruieren, das den Zuckernachweis erleichtern soll. Bei Macis ist das nämliche Verf. anwendbar; wss. Extrakte aus reiner Macis sind optisch inaktiv. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 291—96. Erlangen. Kgl. Unters.-Anstalt.) HEFELMANN.

Bein, *Der Nachweis des Eigelbes (Eidotters) in Mehlfabrikaten.* Vf. verwahrt sich SPAETH (**96**. I. 870) gegenüber vor der Annahme, dafs er (**90**. I. 741) den Nachweis von Eidotter lediglich auf das blofse Vorhandensein von in Ä. l. P_2O_5

gestützt habe. Vf. hob ausdrücklich hervor, dafs das Verf. den zu prüfenden Objekten und den jeweiligen Verhältnissen angepafst sein müsse und keinesfalls nur qualitativ durchgeführt werden dürfe. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 296—97. Berlin.) HEFELMANN.

Eduard Spaeth, *Der Nachweis des Eigelbes in Mehlfabrikaten.* Vf. repliziert auf die Entgegnung BEIN's (vgl. voriges Ref.) u. erklärt, keine irrigen Schlüsse aus den Arbeiten desselben gezogen zu haben, sondern er habe nur irrige Angaben mancher Lehrbücher im Auge gehabt. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 297.) HEFELMANN.

G. Denigès, *Über ein rasches Verfahren, Formaldehyd in der Milch nachzuweisen.* Die Bestimmungsmethode von THOMSON (**95**. II. 65) ist umständlich. Das Verf. des Vfs. stützt sich auf folgende Thatsachen: Formaldehyd giebt wie andere Fettaldehyde mit fuchsinschwefliger S. eine karminrote Färbung, welche auf Zusatz von HCl in blauviolett übergeht. Die obige rote Färbung mit der entfärbten Fuchsinlsg. geben unter Umständen auch Caseïn und Albuminoide; dieselbe verschwindet jedoch wieder auf Zusatz von HCl. Bestimmung: 10 ccm Milch werden mit 1 ccm fuchsinschweflige S. (welche durch Versetzen einer Lsg. von 0,4 g Fuchsin in 290 g W. mit 10 ccm Natriumdisulfitlsg. [40° Bé.] u. 10 ccm konz. H_2SO_4 erhalten wurde) versetzt; eine erheblich rote Färbung, welche schon auf CH_2O schliefsen läfst, geht, wenn man nach 5—6 Minuten 2 ccm HCl zufügt, bei Anwesenheit von CH_2O in blauviolett über, während bei Abwesenheit von CH_2O die Milch wieder entfärbt wird. Die Rk., welche schon bei einem Gehalt von 0,02—0,03 g Formaldehyd pro 1 l Milch deutlich sichtbar ist, wird noch schärfer, wenn man 10 ccm Milch, 10 ccm W., 3 bis 4 Tropfen Eisessig und 5 ccm Jodquecksilberreagens von TANRET zusammen durchschüttelt und das helle Filtrat mit Fuchsinreagens behandelt. Durch Vergleichung mit einer wss. Formaldehydlsg. von bestimmtem Gehalt, welche mit Fuchsinreagens gefärbt wurde, kann man annähernd den Formaldehydgehalt der Milch quantitativ bestimmen. (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 193—95. 1/9.) v. SODEN.

A. Eminger, *Die Methoden der Theobrominbestimmung in Kakaopräparaten.* Nach einer kurzen Wiedergabe der Verff. von WOLFRAM-LEGLER, ZIPPERER, DIESING, KUNZE und BECKURTS geht Vf. auf die Löslichkeit des Theobromins ein, worüber in der bisherigen Litteratur weit differierende Angaben vorlagen. Nach Verss. Vf.'s l. sich:

1	Teil Theobromin	in	736,5	Teilen	W. von 18°
1	„	„	136	„	W. von 100°
1	„	„	5399	„	90%ig. A. 18°
1	„	„	440	„	90%ig. A. sd.
1	„	„	818	„	absol. A. sd.
1	„	„	21000	„	Ä. von 17°
1	„	„	4856	„	Methylalkohol von 18°
1	„	„	5808	„	Chlf. von 18°
1	„	„	2710	„	Chlf. sd.
1	„	„	ist völlig unl. in CCl_4 von 18°.		

Die Hydroxyde der Alkalien, Ca und Pb, welche bei den bisher üblichen Verff. der Theobrominbestimmung verwendet wurden, üben bei längerer Einw. in der Wärme stark zers. auf Theobromin. Beim Erhitzen im Sublimationsrohr beginnt Caffeïn bei 180° zu sublimieren u. bei 220° zu schm., während Theobromin bei 220° anfängt zu sublimieren, ohne zu schm. Die quantitative Trennung von Theobromin u. Caffeïn gelingt zwar sicher nach dem auf BRUNNER's Trennungsprinzip beruhenden von KUNZE (**94**. II. 179), ist aber immer noch umständlich und läfst sich, wie Vf. hin-

reichend durch Verss. belegt hat, schneller durch CCl_4 bewirken, in welchem Theobromin unl. ist bei 18°, während sich 1 Tl. Caffeïn in 1000 Tln. CCl_4 bei längerem Stehen auflöst. Caffeïn ist thatsächlich im Kakao stets als Begleiter des Theobromins zugegen. Es fanden sich im Kakao von:

	Puerto Cabello	Maracaibo	Cauca	Caracas	Ceylon	Java
Caffeïn %	0,16	0,15	0,36	0,07	0,3	0,05

	Kamerun	Bahia	Trinidad	Para
Caffeïn %	0,12	0,16	0,09	0,2

Bei kritischen Verss. über die bereits vorliegenden Verff. zur Theobrominbestimmung erwies sich KUNZE's Methode (l. c.) als die beste, da sie relativ die gröfste Ausbeute und das reinste Alkaloid liefert. Leider ist das Verf. sehr zeitraubend und deshalb nicht einwandsfrei, weil das mit Phosphormolybdäns. gefällte Theobromin-Caffeïn-Gemisch mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ in Berührung kommt u. deshalb partiell zers. wird. Vergleichende Bestimmungen nach ZIPPERER, DIESING, SÜSS, KUNZE u. Vf. ergaben für die drei ersten Verff. erheblich niedrigere Werte, während die Werte nach KUNZE nur um höchstens 0,15% hinter denen nach Vf.'s Verf. zurückblieben. Unter sorgfältiger analytischer Begründung schlägt Vf. folgendes Verf. zur **Bestimmung des Theobromins u. Caffeïns in Kakaopräparaten** vor: 10 g Kakao- oder Schokoladepulver werden im Glaskolben mit 150 g PAe. übergossen, der Kolben gut verkorkt und diese Mischung 12 Stdn. stehen gelassen. Das ausgezogene Fett kann vernachlässigt werden, da es frei von Caffeïn befunden wurde. Hierauf wird die rückständige M. getrocknet und 5 g derselben mit 100 g 3—4% ig. H_2SO_4 am Rückflufskühler bis zur Bildung des Kakaorots gekocht, was nach $^1/_2$ Stde. der Fall ist. Nun giebt man den Kolbeninhalt in ein Becherglas, versetzt bei Kochhitze mit der berechneten Menge $Ba(OH)_2$-Lsg. zur Neutralisation und dampft das ganze über Quarzsand in einer Porzellanschale zur Trockne. Der Rückstand wird darauf im Soxhletextraktor 5 Stdn. mit 150 g Chlf. extrahiert, das Chlf. abdestilliert, 1 Stde. bei 100° getrocknet u. 1 Stde. lang unter öfterem Umschütteln mit 100 g CCl_4 stehen gelassen. Dabei geht mit dem Caffeïn das Fett in Lsg. Nach Abdestillieren des CCl_4 wird Caffeïn dem Rückstande durch sd. W. entzogen, die wss. Lsg. verdampft und das hinterbleibende Caffeïn getrocknet und gewogen. Dem Rückstande von der CCl_4-Behandlung wird das Theobromin ebenfalls durch sd. Nd. entzogen u. auf diese Weise rein gewonnen. Die Theobromingehalte der gebräuchlichsten Kakaobohnensorten ergaben sich zu:

	Puerto Cabello	Maracaibo	Cauca	Caracas	Ceylon	Java	Trinidad	Para
%	1,05	1,84	2,03	1,43	2,06	2,34	1,98	1,08

	Granada	Surinam	Guyaquil Ariba	Guyaquil Machala	Kamerun	St. Thomé
%	1,90	1,83	1,20	0,88	1,83	2,09

	Bahia	Samana	Cap Hayti	Domingo
%	2,04	1,82	2,07	1,98

(Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 3. 275—85. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HEFELMANN.

W. Möslinger, *Extraktbestimmung im Wein.* Die bisher vorhandenen Ausführungsbestimmungen für die Extraktbestimmung im Wein, auch diejenigen der jüngst erlassenen amtlichen Anweisung, sind zu allgemein und zu wenig zergliedert, um gleichmäfsige Resultate bei diesem mehr konventionellen als wissenschaftlichen Verf. zu verbürgen. Differenzen fallen jedoch um so schwerer ins Gew., als die Extraktzahl nach dem 92er Weingesetz in vielen Fällen allein über die Beanstandung

oder Nichtbeanstandung eines Weines entscheidend ist. Die vorschriftsmäßsige Darst. des Weinextraktes zerfällt in zwei Phasen: 1. in das Eindampfen in der Pt-Schale auf dem Wasserbad u. 2. in das Trocknen im geeigneten Trockenschrank. Vf. fordert nach eingehender Begründung nachstehenden Ausführungsmodus für Ziffer 3a der amtlichen, vom Bundesrat erlassenen „Anweisungen zur chemischen Untersuchung des Weines": 50 ccm Wein von 15° werden in einer Pt-Schale von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe u. 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf lebhaft sd. Wasserbade, das mit Ring oder Ausschnitt von 60 mm lichtem Durchmesser versehen ist, an zugfreiem Orte bis zur dickfl. Beschaffenheit verdampft. Diese Operation nimmt etwa 40 Minuten in Anspruch. Gegen Ablauf dieser Zeit beobachtet man ununausgesetzt das Fortschreiten der Eindampfung u. sorgt, sobald der Wein schwieriger fliefst, durch öfteres Neigen der Schale nach allen Seiten nach Möglichkeit dafür, dafs alle Teile des Schaleninhaltes durch den noch herumfliefsenden Anteil immer aufs neue benetzt werden, bis zum Eintritt des Endpunktes der Abdampfung. Letzterer ist erreicht, sobald die Fl. sich durch das Neigen der Schale nicht mehr sofort, sondern erst nach kurzem Zuwarten zu einem langsam fliefsenden Tropfen vereinigen läfst. Alsdann wird die Schale aufsen abgetrocknet u. in die Zelle eines Trockenschrankes von unten beschriebener Einrichtung verbracht, dessen W. sich bereits im Sd. befindet. Nach $2^1/_2$ stündigem Erhitzen, während dessen der Wasserstand unverändert bleiben mufs, und die Zelle schlechterdings nicht geöffnet worden sein darf, wird die Schale so rasch als möglich mit Deckel, Glas- oder Glimmerplatte bedeckt herausgenommen und nach dem Erkalten im Exsikkator sofort gewogen. Parallelbestimmungen Vf.'s ergaben bei fünf Weinen folgende Extraktwerte:

Wein	1	2	3	4	5
Versuch I	1,391	1,426	1,539	1,680	1,464
„ II	1,388	1,425	1,541	1,688	1,472
„ III	1,392	—	1,539	—	—
„ IV	1,394	—	1,538	—	—
„ V	—	—	1,535	—	—

Gleich gute Übereinstimmung ergaben Extraktbestimmungen von vier Weinen, welche in fünf verschiedenen Laboratorien nach Vfs. Verf. analysiert wurden:

Wein	1	2	3	4
Laboratorium A	1,53	1,53	1,52	1,52
„ B	1,53	1,525	—	1,53
„ C	1,52	—	—	—
„ D	—	1,515	—	—
„ E	1,52	1,52	1,51	1,53

Die Frage, ob gedachte hart an der Mindestgrenze von 1,50 liegenden Extraktgehalte den reichsgesetzlichen Bestimmungen genügen, wurde demnach von fünf Laboratorien einheitlich bejahend beantwortet. — Der *Zellentrockenschrank für die Bestimmuug des Weinextraktes* ist wie folgt konstruiert: Die einzelnen Zellen sind im Lichten 100 mm tief, 100 mm breit und 50 mm hoch und befinden sich sämtlich ganz und beständig unter lebhaft sd. W., zu welchem Zweck der Trockenschrank mit Vorrichtung für gleichbleibenden Wasserstand oder mit Rückflufskühler u. mit ausreichender Heizvorrichtung versehen ist. Die Zahl der Zellen ist hierbei unerheblich. Die in festen Scharnieren u. Angeln gehenden Thüren sind auf der Innenseite mit Asbest ausgekleidet u. führen in der Höhe des Bodens u. der Decke der Zelle je eine Horizontalreihe von 2 mm weiten runden Löchern, die im Asbest etwas weiter ausgeschnitten sind. Zum Schutze der Thürenseite gegen die von der Flamme aufsteigenden Verbrennungsgase ist über die ganze Breite des Schrankes in der Ver-

längerung der Unterseite ein ca. 45 mm breites Schutzblech angebracht. Die Schalen werden von je einem ca. 10 mm hohen Dreifüßchen getragen, welches symmetrisch in der Zelle befestigt werden kann. Hierdurch wird einer ungleichmäßigen Erhitzung der Bodenfläche vorgebeugt. (Bezugsquelle für zwei-, vier- u. mehrzellige Wassertrockenschränke dieser Art: C. DESAGA, Heidelberg.) — Das Verf. Vf.'s wird von der privaten Deutschen Weinkommission empfohlen. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 3. 286—91. Neustadt a. d. Haardt. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

G. Argenson, *Über die Bestimmung von Aceton im Harn.* Die vom Vf. angewandte, auf der Rk. von LIEBEN beruhende' Bestimmungsmethode besteht darin, daß das Aceton durch Dest. abgetrennt, durch Einw. von J und KOH in Jodoform verwandelt, das erhaltene Jodoform mit alkoh. KOH behandelt und das entstehende KJ mittels titrierter $AgNO_3$-Lsg. bestimmt wird. Es wird stets nur $^1/_4$ des Harnes abdestilliert, indem von 200 ccm Harn 50 ccm Destillat aufgefangen werden. Nach der Gleichung:

$$CH_3COCH_3 + 3J_2 + 4KOH = CHJ_3 + CH_3CO_2K + 3KJ + 3H_2O$$

muß 1 Mol. Aceton 1 Mol. CHJ_3 liefern. Vf. konstatierte aber, daß die erhaltene Menge CHJ_3 stets geringer ist, als die berechnete Menge, und außerdem, daß diese Menge für dasselbe Quantum je nach den Versuchsbedingungen veränderlich ist. Es wurden deshalb in zahlreichen Verss. die Mengen Jodoform bestimmt, welche Fll. von bekannten Acetongehalt entsprechen, u. diese Resultate in untenstehender Tabelle zusammengestellt. Die Umwandlung des Jodoforms mit alkoh. KOH findet nach der Gleichung:

$$CHJ_3 + 4KOH = 3KJ + HCO_2K + 2H_2O$$

statt. Nach vollendeter Umsetzung (einige Minuten Kochen) wird die gebildete Menge KJ mit titrierter $^1/_{10}$N.-$AgNO_3$-Lsg. in mit Eg. völlig neutralisierter Lsg. bestimmt. Vf. beschreibt nun unter Berücksichtigung der vorstehenden Angaben die Ausführung seines Verf. genauer. Aus folgender Tabelle ergiebt sich aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$N.-$AgNO_3$-Lsg. direkt das Gewicht Aceton pro Liter Harn:

Volum der $AgNO_3$-Lsg. Kubikzentimeter	Gewicht des Acetons pro Liter Harn. Gramme	Volum der $AgNO_3$-Lsg. Kubikzentimeter	Gewicht des Acetons pro Liter Harn. Gramme	Volum der $AgNO_3$-Lsg. Kubikzentimeter	Gewicht des Acetons pro Liter Harn. Gramme
0,5	0,033	13	0,738	26	1,425
1	0,071	14	0,800	27	1,476
2	0,133	15	0,854	28	1,527
3	0,200	16	0,908	29	1,578
4	0,262	17	0,962	30	1,629
5	0,317	18	1,014	31	1,680
6	0,372	19	1,066	32	1,731
7	0,424	20	1,118	33	1,782
8	0,476	21	1,170	34	1,832
9	0,523	22	1,221	35	1,882
10	0,570	23	1,272	36	1,933
11	0,626	24	1,323	37	1,983
12	0,682	25	1,374	38	2,033

(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 15. 1055—58. 5/9.) HESSE.

B. A. van Ketel, *Zur Bestimmung der Glucose im Harn.* Zur Bestimmung des Zuckers im Harne oder in der Milch durch Polarisation oder Titration nach FEHLING empfiehlt Vf., die Klärung durch Zusatz von 4 ccm Phenol. liquefact. und

10—15 ccm einer 10%ig. Bleiacetatlsg. zu 50 ccm Fl. vorzunehmen. Das Filtrat ist direkt zur polarimetrischen Unters. geeignet; vor der Titrierung mit FEHLING'scher Lösung ist das Blei zu entfernen. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 278—80. 5/9. [6/7.] Amsterdam. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

E. Riegler, *Bestimmung des Harnstoffs im Harn.* Der Harnstoff wird durch MILLON's Reagens in CO_2 und N zerlegt; aus dem Gesamtvolum beider Gase wird der Harnstoff berechnet. Der App. (zu beziehen von F. HUGERSHOFF, Leipzig, und A. KREIDL, Prag) besteht aus einem Probierglas mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung eine Trichterröhre mit Hahn und durch dessen andere das Gasableitungsrohr führt. Man läfst zu 1 ccm Harn 2 ccm MILLON's Reagens laufen und leitet das sich anfangs stürmisch entwickelnde Gas in eine Mefsröhre. Schliefslich wird noch bis zum Aufkochen erhitzt. Von dem gemessenen Gasgemenge werden 2 ccm (= Volum des MILLON'schen Reagens) abgezogen. Aus einer Tabelle wird die dem gefundenen Gasvolum entsprechende Harnstoffmenge abgelesen. Vorschrift für MILLON's Reagens: 10 ccm Hg in 130 ccm HNO_3 (D. 1,4) auflösen und die Lsg. mit 140 ccm W. verdünnen. (Wiener med. Bl. **1896**. Nr. 21. Jassy; Pharm. Centr.-H. **37**. 637. 17/9.) v. SODEN.

A. Stutzer u. A. Karlowa, *Die Bestimmung der Harnsäure im Guano.* Von der gut verriebenen Durchschnittsprobe werden, wenn die Ware reich an N ist, 1 g, wenn stickstoffärmer, 2 g abgewogen, in einer Porzellanschale mit W. übergossen u. HCl bis zur schwach sauren Rk. zugesetzt. Man dampft bis zur völligen Entfernung der HCl ein, übergiefst den Rückstand mit 100 ccm W., in welchem 3 g Piperazin gel. sind, erwärmt die Fl. u. hält sie etwa eine Minute lang im Sieden. Nach dem Filtrieren wird das vollständig erkaltete Filtrat mit wenig Phenolphtaleïn u. so viel HCl versetzt, dafs die alk. Rk. eben verschwunden ist. Man giebt sodann 10 ccm einer 10%igen Salzs. hinzu, rührt gut um und läfst die Fl. 12 Stdn. lang stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle von Harns. werden auf einem Filter von bekanntem Stickstoffgehalt gesammelt u. mit 1%iger Salzs. ausgewaschen, bis die Gesamtmenge des Filtrates 200 ccm beträgt. Filter mit Inhalt werden zur Bestimmung des N benutzt. 1 N = 2,994 Harnsäure. Die Löslichkeit der Harns. in 1%iger Salzs. wurde von Vff. an zwei verschiedenen Präparaten festgestellt, von denen das eine, das reinste Handelspräparat, ein feines, weifses Pulver darstellte u. eine Löslichkeit von 1 : 11 890 bei mittlerer Zimmertemperatur ergab. Krystallisierte Harns. zeigte dagegen eine Löslichkeit von 1 : 43 478. Vff. addieren zu der analytisch festgestellten Harnsäuremenge 3 mg, welche in den 200 ccm-Filtrat gel. sind. Vff. fanden mit Hilfe dieser Methode in zwei Proben Peruguano 27,60%, bezw. 23,82% Harnsäure. (Chem.-Ztg. **20**. 721—22. 16/9.) HAEFCKE.

M. Kühn, *Die Bestimmung des spezifischen Gewichts in geronnener Milch.* Vf. prüfte in ausgedehnten Versuchsreihen die von SOXHLET und WEIBULL gegebenen Verff. der Bestimmung von D. der geronnenen Milch, sowie eine eigene Modifikation des Verf. WEIBULL auf die Gröfse und Regelmäfsigkeit der Abweichungen von D. der nicht geronnenen Milch. Nach SOXHLET (Verflüssigung mit KOH) fielen die Resultate um 1,50—2,54° Laktodensimeter zu niedrig, nach WEIBULL (Verflüssigung mit 10%ig. NH_3) um 0,37—1,17° zu hoch aus. Die günstigsten und regelmäfsigsten Resultate gab die Modifikation des Vfs. (Verflüssigung mit 23—24%ig. NH_3), Abweichung + 0,34 bis 0,93°, im Mittel 0,50°. Der bei der Säuerung der Milch eintretende geringe Gewichtsverlust (beobachtet etwa 0,01—0,05%) ist ohne Einflufs auf das Resultat. Das speziell den Verhältnissen einer Kontrolstation angepafste Verf. des Vf.'s ist folgendes: Das Volum der geronnenen Milchprobe, ebenso wie das des zuzusetzenden Verflüssigungsmittels wird durch Wägung festgestellt. Auf einer Wage

von 1300—1500 g Tragfähigkeit u. entsprechender Empfindlichkeit wird das Bruttogewicht der Probe ermittelt und schätzungsweise $^1/_{20}$ Volum 22—24%ig. NH_3 genau gewogen zugefügt. Zum Abwägen des NH_3 bedient man sich vorteilhaft der SCHUSTER'schen Tropfgläschen; D. des NH_3 ist übrigens öfters zu kontroliren, da dasselbe auch in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt eine Zunahme von D. erfährt. Nach Zugabe des NH_3 wird gut durchgeschüttelt, eine Stunde stehen gelassen u. während dieser Zeit der Flasche ab u. zu einige leichte Stöfse gegeben. Die entleerte Flasche wird gut gereinigt zurückgewogen und in der verflüssigten Milch D_{15}. bestimmt. D_{15}. der ursprünglichen Milch ergiebt sich dann nach:

$$\frac{\text{Gewicht (Milch} + NH_3)}{\text{D. (Milch} + NH_3)_{15^0}} - \frac{\text{Gewicht } (NH_3)}{\text{D. } (NH_3)_{15^0}} = \text{Volum (Milch)}_{15^0}$$

$$\frac{\text{Gewicht (Milch)}}{\text{Volum (Milch)}} = \text{D. (Milch).}$$

Die Bestimmung von D_{15}. der verflüssigten Milch führt Vf. bei Massenunterss. mit Hilfe eines an einer analytischen Wage aufgehängten Senkkörpers in bekannter Weise aus. Der Senkkörper ist grofs zu wählen (etwa = 20 g Wasserverdrängung, Glasrohr mit Schrotbelastung), um die Ungenauigkeit durch den eintauchenden Aufhängungsdraht möglichst zu eliminieren. (Chem.-Ztg. **20.** 708—10. Milchwirtschaftl. Inst. Proskau.) SCHMITZ-DUMONT.

C. Antusch, *Über das Konservieren von Milch behufs chemischer Untersuchung.* Ein vorzügliches Mittel zu diesem Zweck ist Kaliumdichromat. 1 g genügte, um 700 ccm Milch während vier Wochen vor dem Dickwerden zu bewahren. Einen Einflufs auf Fettgehalt und Trockenrückstand der Milch übt der Zusatz nicht aus. Zu empfehlen ist dieses Mittel besonders für Milch, welche behufs Unters. versandt wird. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8.** 207—70. September. Jaandam.) MUHLERT.

A. Schlossmann, *Über die Eiweifsstoffe der Milch und die Methoden ihrer Trennung.* Vf. empfiehlt zur Bestimmung des Caseïns in der Milch ein Verfahren, welches auf der Fällbarkeit des Caseïns und Nichtfällbarkeit des Albumins und Globulins durch Kalialaun beruht. 10 ccm Milch (Frauen-, Kuh-, Ziegen-, Schweine-, Eselsmilch) werden mit 3—5 Tln. W. verd. und auf 40° erwärmt. Aus einer Bürette wird zunächst 1 ccm konz. Alaunlsg. zugesetzt u. dann, wenn nötig, weiter je $^1/_2$ ccm, bis nach kurzer Zeit Koagulation und Abscheidung der Caseïnalaunverb. stattfindet. Ein Überschufs der Alaunlsg. bis zu 1 ccm ist nicht schädlich. Der meist grofsflockige, bei der Frauenmilch kleinflockige Nd. wird (bei der Frauenmilch nach Zusatz von Chlornatrium zur Erleichterung der Abscheidung des Nd. u. von Calciumphosphat zur besseren Zurückhaltung des Nd. auf dem Filter) filtriert, mit Wasser mehrmals ausgewaschen und nach KJELDAHL verbrannt. Aus dem Stickstoff wird das Caseïn berechnet.

Aus dem Filtrate des Caseïnniederschlages werden Albumin und Globulin durch 10 ccm Tanninlsg. gefällt, filtriert, mit W. gewaschen u. nach KJELDAHL verbrannt. Sollen Globulin u. Albumin getrennt werden, so wird ersteres vor der Tanninfällung durch Magnesiumsulfat gefällt.

Vf. betont den Wert einer bequemen Methode, welche die Bestimmung des Caseïns neben dem Albumin und Globulin ermöglicht, da für den Säugling die letzteren Eiweifsstoffe viel wertvoller seien, als das Caseïn. Nach den Bestimmungen von LEHMANN, der zuerst auf die Bedeutung des Albumins in der Milch hingewiesen habe, sei das Verhältnis des Caseïns zum Albumin in den verschiedenen Milchsorten ein sehr verschiedenes, so enthalte Frauenmilch 1,2% Caseïn; 0,5% Albumin; Kuh-

milch hingegen 3,0% Caseïn und 0,3% Albumin. (Ztschr. Physiol. Chem. **22**. 197 bis 226. 5/9. [6/5.] Dresden. Lab. f. org. Ch. a. d. techn. Hochschule.) SIEGFRIED.

Bordas und **Génin**, *Über den Erstarrungspunkt der Kuhmilch.* Verschiedene Forscher haben gefunden, daſs die reine Kuhmilch einen konstanten E. habe, und haben die Bestimmung desselben zur Feststellung von Verfälschungen vorgeschlagen. Nach HAMBURGER soll einer Erhöhung von 0,005° über den festen Punkt —0,56° einem Zusatz von 1% W. entsprechen. Nach Ansicht der Vff. ist dieses nicht gerechtfertigt. Es wurden die EE. von 50 verschiedenen Milchsorten, welche zweifellos echt waren, bestimmt u. gefunden, daſs der E. von 22 Proben —0,52°, von 11 Proben —0,53° und für die anderen Proben —0,44° bis —0,56° war. Gleichfalls wurde der E. von Molken als von —0,47° bis —0,80° wechselnd festgestellt. — Zur Unters. der Milch erscheint den Vff. die Kryoskopie daher weder sicher, noch einfach auszuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 425—27. [31/8.*].) HESSE.

C. Aschman, *Butteruntersuchung.* Zur Unterscheidung von Kunstbutter und Naturbutter schlägt Vf. folgendes Verf. vor: 5 g klares Butterfett werden in einer Porzellanschale nach Zusatz von 10 ccm 95%ig. A. u. 2 ccm 50%ig. Kalilauge verseift; die Seife auf dem Wasserbade in etwa 150 ccm W. gelöst u. die Lsg. in eine Flasche von 300 ccm gegossen, welche auf 200 ccm graduiert ist. Nach dem Erkalten setzt man 4 ccm verd. Schwefels. (50 g konz. Schwefels. u. 150 g W.) hinzu und füllt mit W. zu 200 ccm auf. Darauf giebt man 60 ccm Ä. hinzu, verschlieſst die Flasche mit einem Korkstopfen, schüttelt kräftig u. stellt 5 Minuten in W. von 15° C. Dieses Schütteln ist 2—3 mal zu wiederholen. Der die freien Fettsäuren des Fettes enthaltende Ä. scheidet sich rasch und gut ab. In eine 40 cm lange Glasröhre von etwa 100 ccm Inhalt giebt man 30 ccm einer Kochsalzlsg. vom D. 1,175 (300 g Salz in 1000 ccm W.), fügt 8 ccm $^1/_{10}$N.-Kalilauge und 20 ccm der äth. Fettsäurelsg. hinzu. Die mit einem Stopfen dicht verschlossene Glasröhre wird stark hin und her geschüttelt und in W. von 15° gestellt. Nach etwa 1—2 Stunden hat sich der Ä. vollständig auf dem Salzwasser angesammelt. Derselbe ist jedoch nicht klar, sondern enthält einen Nd., der bei reiner Butter 20—25 mm, bei Margarine 60—70 mm hoch ist, oder die ganze Ätherschicht ausfüllt. Das Prinzip erinnert an die REICHERT-MEISSL'sche Destillationsmethode, indem das Salzw. diejenigen Seifen auflöst, welche das Kali mit den SS. von niedrigstem Kohlenstoffgehalt gebildet hat, welche auch bei dem Destillationsverfahren isoliert werden. 8 ccm $^1/_{10}$N.-Kalilauge wurden vom Vf. gewählt, um zunächst die niedrigsten Glieder der Fettss. zu verseifen, und dann einen Teil solcher SS., welche in Salzwasser und Ä. unlösl. sind. Weitere Unterss. über die Verwendbarkeit des Verfahrens zur quantitativen Analyse sind im Gange. (Chem.-Ztg. **20**. 723—24. 16/9. Ettelbruck [Luxemburg.] Agrikulturchemische Versuchsstation.) HAEFCKE.

Weiss, *Zur Beurteilung von Fetten nach quantitativen Methoden.* An der Hand mathematischer Entwicklungen beweist Vf., daſs die für ein Fett ermittelten Reaktionszahlen (z. B. Verseifungszahl, HEHNER'sche Zahl, D., Jodzahl, kritische Temperatur) untereinander in einer ganz bestimmten mathematischen Beziehung stehen müssen. Für die Analyse von natürlichen Fetten bleibt der Wert derartiger mathematischer Hilfsmittel schon deshalb zweifelhaft, weil man erstens noch nicht alle Bestandteile derselben kennt u. zweitens auch die „Konstanten" bekannter Bestandteile noch nicht scharf genug festgelegt hat. (CNG. **2**. Heft 14; Sep. vom Vf. Neutomischel.) HEFELMANN.

A. Stutzer, *Die chemische Untersuchung der Käse.* Vf. giebt einen vollständigen Gang zur Unters. der Käse. Abgesehen von der Aschebestimmung verwendet Vf. ein Gemisch von 100 g Käse mit 400 g ausgeglühtem, gesiebtem Quarzsand zur

Analyse. Gesamt-N wird aus 10 g der Sandmischung nach KJELDAHL bestimmt. Zur Fällung der eigentlichen Eiweifsstoffe eignet sich $Cu(OH)_2$ nicht, da dasselbe Pankreaspepton (Pepton KÜHNE) nur sehr unvollständig fällt. In Übereinstimmung mit BONDZYNSKI gelang es Vf., mittels Phosphorwolframs. die wertvollen Caseïne u. Albuminate und deren erste Spaltungsprodd. (inkl. Albumose und Pankreaspepton) von den wertlosen Zersetzungsstoffen: der Phenylamidopropionsäure, dem Tyrosin, Leucin und anderen Amiden, sowie den NH_3-Verbb. zu trennen. Weiterhin teilte Vf. die zur ersten Gruppe gehörigen Stoffe wie folgt ein: a. unverdauliche N-haltige Substanz; b. Albumose und Peptone, in sd. W. l.; c. Caseïne und Albuminate, in sd. Wasser unl. Da die technischen Details der Ausführungsbestimmungen für ein Referat zu umfänglich sind, so seien hier nur die wichtigsten Resultate der Unterss. dreier Käseproben wiedergegeben:

	Camembert. Prozente	Schweizer. Prozente	Gervais. Prozente
Von Caseïn und Albumin wurden durch Magensaft gelöst:			
In 30 Minuten	100	68	52
In 60 Minuten	100	91	75
Von 100 Tln. N ist vorhanden in Form von:			
NH_3	13,0	3,7	1,6
Amid	38,5	9,0	5,2
Albumose, Pepton	30,5	8,6	15,5
Unverdaulicher Substanz	4,0	2,4	8,6
Caseïn und Albumin	14,0	76,3	69,1

(Z. Anal. Chem. **35**. 493—502. Bonn. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

F. Filsinger, *Zur Jodzahl der Kakaobutter.* STROHL hatte jüngst (**96**. I. 1212) bei Kakaobutter Jodzahlen bis zu 41,7 beobachtet, während Vf. u. HENKING schon 1889 auf Grund der Unterss. aller für den deutschen Markt wichtiger Kakaosorten die Jodzahlen nur zwischen 33,5 und 37,5 schwankend gefunden hatten. Auch die von BECKURT's (**94**. I. 345) bei Maracas- und Gutzkokakaobutter ermittelten Jodzahlen von 38,8 und 40,0 haben sich bei Nachprüfungen Vfs. und BECKURTS' als zu hoch herausgestellt. Vf. vermutet, dafs STROHL's abnorm hohe Werte durch eine Säurebildung ungünstig beeinflufst worden sind, u. weist darauf hin, dafs nach seinen früheren Unterss. (**96**. I. 285) eine Schalenbutter mit dem Säuregrad 56,5 und der Jodzahl von 41,2 nach dem Entsäuern die normale Jodzahl 37 lieferte. Jedenfalls haben die Angaben STROHL's wenig Wahrscheinlichkeit, dafs auch die Sorten neueren Datums: Bahia, Kamerun u. Madagaskar 1895 sich von allen übrigen so wesentlich abweichend verhalten sollten. (Z. Anal. Chem. **35**. 517—21. Dresden. Lab. des Vfs.)
HEFELMANN.

G. Frerichs, *Eine vergleichende Untersuchung der Methoden, welche zur Wertbestimmung von Verbandstoffen vorgeschlagen sind, die Carbolsäure, Salicylsäure und Jodoform enthalten, auf ihre Brauchbarkeit.* Zur Erzielung genauer Resultate wurden entweder das reine Antiseptikum selbst oder eine mit demselben sorgfältig imprägnierte Gaze von genau berechnetem Gehalt verwendet. — I. Methoden zur Bestimmung von Phenol (vgl. S. 214). Die beste Methode ist die von BECKURTS modifizierte KOPPESCHAR'sche. Man verwendet dazu ca. $^1/_{10}$%ige Phenollsgg., zu deren Herstellung man 10—20 g Verbandstoff mit warmem Wasser extrahiert. — II. Methoden zur Bestimmung von Salicylsäure. Man arbeitet am besten nach dem Verf. von BECKURTS, indem man 5 g des Verbandstoffes mit A. auszieht,

den Auszug mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlsg. versetzt und unter Umsch[illegible] so lange $^{1}/_{10}$ Normalnatronlauge zufliefsen läfst, bis bleibende Rötung eintr[illegible] Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge mit 0,0138 multipliziert, [illegible] das Gewicht der in 5 g Verbandstoff enthaltenen Salicylsäure in Grammen [illegible] III. Methoden zur Bestimmung von Jodoform. Die GRESHOFF'sche [illegible] (Fällen des J als AgJ) und deren Modifikation nach FRANÇOIS geben sehr [illegible] Zahlen, sind jedoch umständlich. Schneller und ebenso genau wird das J [illegible] analytisch nach RICHMOND, BOLDINGH oder GAY (**93**. II. 779) bestimmt, welche [illegible] Methoden sich prinzipiell nicht unterscheiden (Zers. des CHJ_3 mittels alkoh. Alk[illegible] Dieselben leiden an dem Übelstand, dafs die Jodkaliumlsgg. gelb gefärbt sind, [illegible] bei Anwendung des allerdings umständlicheren Verf. von HUSS (Erhitzen des [illegible] mit Zinkstaub und Überführung des gebildeten ZnJ_2 mittels Na_2CO_3 in KJ [illegible] mieden wird. (Apoth.-Ztg. **11**. 653—55. 29/8. 667—70. 2/9.) v. So[illegible]

Patente.

Goerlich & Wichmann, Hamburg, *Gewinnung von Cyanalkalien aus Sch[illegible]* Bei der Darstellung von Cyanalkalien aus Ferrocyan-, sowie Rhodanalkalien [illegible] Schmelzen, die das hergestellte Prod. zum Teil in dem schwammigen Eisen [illegible] der porösen Blei- oder Zinkschmelze enthalten. Um auch diese Anteile zu gew[illegible] übt man einen energischen Druck auf die betreffende, das Cyanalkali in fl. Z[illegible] enthaltende Schmelze aus. Den gewünschten Druck kann man durch Überd[illegible] mit Blei oder auch durch Zentrifugieren erzeugen. (Patentbl. **17**. 533. DRP. 8[illegible] 7/7. 95.)

J. W. Swan, London, u. **J. A. Kendall**, Streatham, *Darstellung von Cy[illegible]* Um bei der bekannten Herstellungsweise der Cyanide durch Schmelzen vo[illegible] und Kohle im Stickstoffstrom die rasche Zerstörung der App. zu verhüten, [illegible] man die Schmelze in einer Kobalt- oder Nickelretorte vor, die von einer eb[illegible] umhüllt, in einem etwas geneigt angeordneten Gefäfs aus feuerfestem Thon [illegible] Füllt man nun den Zwischenraum zwischen beiden Retorten mit Wasserstoffgas, so diffundiert derselbe bei der hohen Temperatur ins Innere der Retorte und hierdurch dem zerstörenden Einflufs der Schmelze entgegen (vgl. S. 375). (Pa[illegible] **17**. 562. DRP. 87 780. 28/11. 95.)

F. J. Bergmann, Neheim a. d. Ruhr, *Destillation von Holzkleie u. Holzabfälle[illegible]* nach dem Hauptpatent erfolgende scharfe Vortrocknen der Holzabfälle fällt [illegible] vorliegendem Zusatzpatent weg. Es wird durch einfache Lufttrocknung e[illegible] worauf die Abfälle unter einem Druck von 1000—1500 Atm. zu Briketts ge[illegible] werden. Neben anderen Vorteilen erreicht man, dafs die bei der trockenen [illegible] gewonnene Holzkohle infolge ihrer Festigkeit eine wertvollere ist. (Patentbl. **17**. [illegible] DRP. 88 014. 25/9. 95. — II. Zus.-Pat. zu 65 447. 31/1. 91.; vgl. C. **93**. I. 5[illegible] I. Zus.-Pat. zu 80 624.)

W. Majert, Falkenberg b. Grünau, *Darstellung von Brenzkatechinmonoacet[illegible]* Die Brenzkatechinmonoacets. wird in der Weise dargestellt, dafs man ein Salz [illegible] Säureesters des Brenzkatechins, z. B. das Monobenzolsulfobrenzkatechinnatrium, [illegible] chloressigsaurem Natron behandelt und dann aus dem erhaltenen Prod. die B[illegible] sulfos. durch Erhitzen mit Alkalilsg. abspaltet. An Stelle des Benzolsulfoesters [illegible] Brenzkatechins kann man auch die Ä. vom Typus des Monoacet-, Monobenzyl[illegible] des Brenzkatechins verwenden. An Stelle der Chloressigs. lassen sich auch Alk[illegible] äther derselben verwenden. (Patentbl. **17**. 532. DRP. 87 668. 21/4. 95.)

Schlufs der Redaktion: den 29. Sept. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 17. 21. Oktober.

Apparate.

H. Biltz, *Über eine Änderung in der Form der Meſskolben.* Vf. versieht den Hals des Meſskolbens oberhalb der Marke mit einer kugelförmigen Erweiterung (Fig. 78). Dadurch bildet sich beim Umschütteln eine groſse Luftblase, welche ein inniges Durcheinanderflieſsen der einzelnen Flüssigkeitsteile bewirkt und ein rasches Mischen ermöglicht. Die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin liefert diese Meſskolben in sachgemäſser Ausführung in verschiedenen Gröſsen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2082—83. 21/9. [27/7.*] Greifswald. Univ.-Lab.) Arendt.

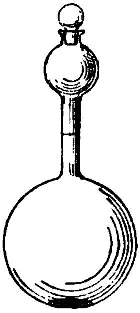


Fig. 78.

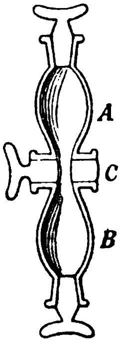


Fig. 79.

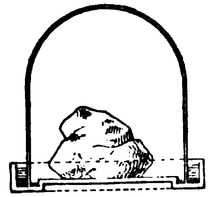


Fig. 80.

H. Laspeyres, *Vorrichtung zur Scheidung von Mineralien mittels schwerer Lösungen.* Die beistehende Figur stellt den von der Firma Müller, Geissler Nachfolger, in Bonn zum Preis von 7 Mark in den Handel gebrachten App. in etwa $^1/_2$ der natürlichen Gröſse dar. Derselbe beansprucht von den teuren, schweren Lsgg. nur 12 ccm und ist höchst einfach. Die birnenförmigen Hohlgefäſse *A* u. *B* können durch den weit durchbohrten Glashahn *C* sowohl gegeneinander abgeschlossen, wie miteinander in Verb. gebracht werden, und zwar ist die Durchbohrung von *C* so sorgfältig gearbeitet, daſs sich nirgends Pulverteile festsetzen können. Beide Birnen haben Ein-, bezw. Ausfüllöffnungen mit sorgfältig eingeschliffenen Glasstopfen. Beim Gebrauch füllt man Pulver u. Lsg. in eine Birne, während der Hahn *C* geöffnet ist. Hierauf schüttelt man so, daſs das Schwere in die eine Birne sinkt, das Leichte in die andere Birne steigt, u. schlieſst den Hahn. Die in die eine, bezw. andere Birne mitgerissenen fremden Teilchen, sowie etwaige schuppenförmige Pulverteile sammeln sich nach wiederholtem Umrühren u. Umschütteln bei getrennten Birnen über, bezw. unter dem Hahn *C* und gelangen nach dessen Öffnen leicht an den richtigen Ort. Die Entleerung der Birnen geschieht, indem man sie in ein kleines, mit W. gefülltes Gefäſs taucht und etwas schüttelt. Selbstverständlich kann der Inhalt jeder Birne durch Verstärkung oder Verdünnung der Lsg. sofort weiter getrennt werden. — Die lästigen Krystallausscheidungen beim Konzentrieren der Jodkaliumjodquecksilberlsg.

können vermieden werden, wenn man auf dem Wasserbade nur bis zum Schwimmen des Glases einengt und die weitere Konzentration im Exsikkator über Chlorcalcium oder unter der Luftpumpe vor sich gehen läſst. (Z. Krystall. **27**. 44—45. 4/9. Bonn.)

HAZARD.

H. Laspeyres, *Luftdichter Verschluſs der Mineralien in Schausammlungen.* Ein ebener Glasteller besitzt am Rande eine 8 mm breite, innen 5, auſsen 12 mm tiefe Rille, in welche eine geblasene Glasglocke mit abgeschliffenem Rande so hineinpaſst, daſs zwischen der Glocke u. dem Tellerrand ein etwa 3 mm breiter, mit Quecksilber auszufüllender Spielraum bleibt. Um das Schwimmen der Glasglocke auf dem Quecksilber zu vermeiden und an letzterem zu sparen, dichtet u. befestigt man die Glocke auf dem Teller durch einen aus Wachs, Kolophonium u. Paraffin zu gleichen Teilen bestehenden Kitt. Für nicht besonders leicht zerflieſsliche Mineralien genügt schon die Kittdichtung. Da aber alle organischen Verschluſsmittel Dämpfe diffundieren lassen, wird ein völlig dichter Verschluſs bloſs durch Bedeckung des Kitts mit Quecksilber erreicht. Die so eingeschlossenen Mineralien bleiben leicht zugänglich, da das Quecksilber abgegossen und der Kitt durch Erwärmen sofort aufgeweicht werden kann. Die Vorrichtung eignet sich auch vortrefflich zur Aufbewahrung von Substanzen in chemischen Laboratorien etc. Die Firma MÜLLER, GEISSLER Nachfolger, ist als gute Bezugsquelle zu nennen. Der Quecksilberverbrauch pro Glocke schwankt zwischen 60 u. 100 g. (Z. Krystall. **27**. 45—47. 4/9. Bonn.)

HAZARD.

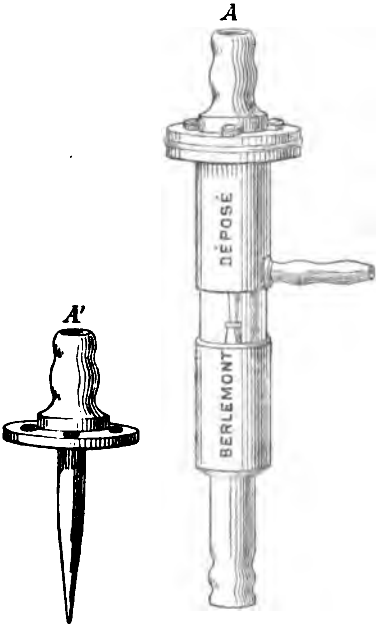


Fig. 81.

G. Berlemont, *Verbesserte Wasserstrahlpumpe.* Die in vernickeltes Kupfer gefaſste Glaspumpe kann, wie Fig. 81 zeigt, behufs Reinigung auseinander genommen werden. Die Metallfassung dient zum Schutz des Glases. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 917. August.)

MEYER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Weiss, *Über die Volumdifferenz und die Benutzung derselben zur Einstellung von Flüssigkeiten auf ein bestimmtes spezifisches Gewicht.* Die Einstellung von Fll. auf eine bestimmte D., so daſs die dritte Dezimale genau ausfällt, bietet Schwierigkeiten, wenn man nicht über eine Gehaltstabelle verfügt. Will man aber den Zusatz nach der Mischungsformel berechnen, so hat man mehrere Divisionen vierstelliger Zahlen auszuführen. Die Rechnung vereinfacht sich aber wesentlich, wenn man eine neue Gröſse, die „Volumdifferenz", einführt. Eine wss. Lsg., welche p_1 % eines Salzes von D. = s_1 enthält, habe D. = S. Dann ergiebt die Mischungsformel:

$$(I.)\quad \frac{100}{S} = \frac{p_1}{s_1} + (100 - p_1); \qquad 100 - \frac{100}{S} = p_1\left(1 - \frac{1}{s_1}\right);$$

$\frac{100}{S}$ ist aber das Volum von 100 g Lösung in Kubikzentimetern ausgedrückt, und $100 - \frac{100}{S}$ ist also die Differenz der Kubikzentimeter von 100 g W. und 100 g der Lsg., d. h. die „Volumdifferenz". Diese Gröſse kann man nun ein für allemal für alle möglichen DD. berechnen u. das Ergebnis in einer Tabelle zusammenstellen. — Setzt man die Volumdifferenz, welche D. $= S$ in Gleichung I. entspricht, $= D_1$, so ist:

$$\text{(II.)} \quad D_1 = p_1 \left(1 - \frac{1}{s_1}\right),$$

wobei s_1, D. des gel. Salzes, für alle Lösungsverhältnisse den gleichen Wert haben muſs, wenn bei der Auflösung keine Konzentration eintritt. Demnach muſs auch $1 - \frac{1}{s_1}$ eine Konstante sein. Setzt man diese $= m$, so ergiebt sich:

$$\text{(III.)} \quad D_1 = m \cdot p_1,$$

d. h. die Volumdifferenz ist dem Prozentgehalte an Salz proportional. Setzt man ferner $\frac{1}{m} = n$, so ist:

$$\text{(IV.)} \quad p_1 = n D_1.$$

Bei Aufstellung einer Tabelle für die Beziehungen zwischen D. und Salzgehalt der Lsg. hat man zunächst zu untersuchen, ob beim Lösen des Salzes eine Kontraktion stattfindet. Man bestimmt zu diesem Zwecke D. von Lsgg. mit 10, 20, 30, 40% etc., sucht in der Tabelle die der D. entsprechenden Volumdifferenzen auf und berechnet daraus m nach Formel III. Erhält man in allen Fällen denselben Wert, so hat keine Kontraktion stattgefunden, und man kann dann D. für alle möglichen Werte von p berechnen und in der Tabelle die entsprechenden DD. aufsuchen. Ergeben sich aber für m, je nach dem Prozentgehalte, verschiedene Werte, so nimmt man das Mittel aus zwei benachbarten und berechnet für alle p innerhalb dieser Grenze die entsprechenden Werte für D. — Will man eine Salzlsg. von D. $= n_1$ (entsprechend der Volumdifferenz d_1 und dem Salzgehalte p_1) durch Verd. mit W. auf D. $= s_2$ (entsprechend der Volumdifferenz d_2 und dem Prozentgehalte p_2) bringen, so ist nach IV.: $p_1 = n \cdot d_1$ und $p_2 = n \cdot d_2$. Es soll 1 g Salzlsg. von p_1 zu xg von p_2 verd. werden, daher ist:

$$p_1 = x \cdot p_2,$$

woraus:

$$x = \frac{p_1}{p_2} = \frac{d_1}{d_2}$$

folgt. Die zu 1 g Lsg. zuzusetzende Menge Wasser beträgt also $(x-1)\,g$. — Soll andererseits 1 g einer Fl. A von D. $= s_1$ durch Vermischen mit g einer Fl. B von D. $= s_2$ auf D. $= s_3$ gebracht werden, und seien die s_1, s_2 und s_3 entspr. Volumdifferenzen d_1, d_2 und d_3, so ergiebt sich nach der Mischungsformel:

$$x = \frac{d_1 - d_2}{d_3 - d_2}.$$

In einer Tabelle hat Vf. DD. von 0,700—1,310, und zwar steigend um 0,010 angegeben; daneben findet sich die Volumdifferenz, sowie in einer besonderen Spalte die Korrektur für die dritte Dezimale für je 0,001. — Für DD. <1 sind die Volumdifferenzen negativ in Rechnung zu setzen, und es ist ferner zu berücksichtigen, daſs die Volumdifferenzen fallen, wenn DD. zunehmen.

Die Volumdifferenz ist auch ein bequemes Mittel, D. von Lsgg. zweier oder mehrerer Salze zu berechnen. Die 10%ige Lsg. eines Salzes M zeige D. $= s_1$, da-

gegen die 10%ige Lsg. eines Salzes N D. = s_2, und die entsprechenden V differenzen seien d_1 und d_2, dann ist unter Vernachlässigung einer möglichen traktion:

$$d_1 = m \cdot 10; \quad m = \frac{d_1}{10}; \quad d_2 = q10; \quad q = \frac{d_2}{10}.$$

und es gilt nun allgemein:

$$d = mp_1 + qp_2$$

als Beziehung zwischen der Volumdifferenz einer Lsg., welche die beiden S und N enthält, und den Prozenten, in welchen diese vertreten sind. Die G volumdifferenz ist stets gleich der Summe der Einzelvolumdifferenzen, falls Kontraktion eintritt. (Apoth.-Ztg. **11**. 694—96. Neutomischl.) HEFELMANN

Heinrich Goldschmidt, *Untersuchungen über die Esterbildung.* Zur Bestätig der früheren Verss. (**96**. I. 412) studierte Vf. die *Verminderung der beschleunigend Wirkung des Katalysators durch Zusatz gleichioniger Elektrolyten.* In ähnl Weise wie früher wurde die Esterifizierung von Phenylessigs. durch A. unter A wendung von Pikrins. mit oder ohne Zusatz von pikrinsaurem p-Toluidin unters Die Verss. erfolgten bei 35°, Berechnung nach der Formel:

$$K = \frac{l}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

Aus den eingehend beschriebenen Verss. folgert Vf. nachstehende Resultat:

		K
Mit 0,01 normaler Pikrins.	. . . .	0,01[illegible]
„ „ „ „	+ 0,01 normalem pikrinsauren Toluidin	0,00[illegible]
„ „ „ „	+ 0,02 „ „ „	0,00[illegible]

d. h. die Geschwindigkeit der Esterbildung wird durch Zusatz des Salzes mit Konzentration desselben herabgemindert, ein neuer Beweis, dafs die katalyt Wirkung von SS. bei der Esterifizierung durch die Wasserstoffionen bedingt wird Bei der Prüfung, ob pikrinsaures p-Toluidin bei Abwesenheit von freier Pikrins. Veresterung der Phenylessigs. beschleunigt, wurde zwar eine Esterbildung konstat dieselbe ist aber gegenüber der durch 0,01 N-Pikrins. bewirkten sehr gering.

Die direkte Esterbildung, ein Fall von Autokatalyse. Da eine alkoh. Lsg. Trichloressigs. schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen merkl Estermengen aufweist, so hat der Vf. hierbei die direkte Esterifizierung eingehe studiert. Aus seinen Resultaten, welche ausführlich mitgeteilt werden, schliefst V dafs hierbei eine dimolekulare Reaktion vorliegt. Bestätigt wird dieser Sch durch die Unters. der Versuchsergebnisse nach den Methoden von VAN'T HOFF A. A. NOYES zur Ermittelung der Zahl der Moleküle, welche sich an einer Rk. teiligen. Erklärt wird die dimolekulare Rk. durch die Annahme, „dafs die E bildung durch Autokatalyse vor sich geht, d. h. dafs die Wirkung der S. auf den unter dem Einflufs der von dem elektrolytisch dissociierten Anteil der S. herrühr den Wasserstoffionen erfolgt". — Vf. bespricht noch, welches Interesse dieser N weis, dafs die direkte Esterbildung als Autokatalyse zu betrachten ist, nach schiedenen Seiten zeigt, und dafs in früheren Veröffentlichungen, z. B. in der PETERSEN (**94**. II. 819), Beobachtungen enthalten sind, welche die Autokatalyse der direkten Esterifizierung beweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2208—16. 2[illegible] [13/8.] Amsterdam. Univ.-Lab.) HESSE

G. Bredig und **A. Usoff**, *Ist Acetylen ein Elektrolyt?* Vff. fanden das Leitungs vermögen einer wss. C_2H_2-Lsg. äufserst klein, wonach Acetylen, entgegen C. J[illegible]

und R. Allen (S. 5) ein äufserst schwacher Elektrolyt u. eine der schwächsten SS. ist (vgl. auch Jones, S. 462). Die Salze desselben müssen demzufolge in wss. Lsg. vollständig dissociiert sein, womit die Rk. des CaC_2 mit W. und das Vorhandensein von Ag_2O in Ag_2C_2 übereinstimmt. In konz. $CaCl_2$-Lsg. ist CaC_2 ziemlich beständig. NaCl-Lsg. wird, mit Ag_2C_2 geschüttelt, stark alk., in NH_3-Lsg. hingegen ist Ag_2C_2 beständiger, weil hier die Zahl der $\overset{+}{H}$- und $\overset{+}{Ag}$-Ionen kleiner. C_2H_2, in wss. Lsg. nicht merklich elektrolytisch gespalten, steht auf der Grenze zwischen Elektrolyt u. Nichtelektrolyt. *Äthylenoxyd*, in vielen Lehrbüchern als „stark basisch" beschrieben, mufs nach seiner von den Vff. bei 25° in wss. Lsg. verschwindend klein gefundenen Leitfähigkeit eine sehr schwache Base sein. (Ztschr. Elektrotech. u. Elektrochemie **3**. 116—17. Phys.-chem. Inst. Univ. Leipzig.) Schmitz-Dumont.

Organische Chemie.

Erwin Oberreit, *Bromwasserstoffaddition an Diallylessigsäure und Diallylaceton.* Vf. versucht, 1,5-Dibromüre und aus diesen Pentamethenderivate darzustellen. — Bei der Behandlung von Diallylessigester mit gasförmigem HBr entsteht ein Prod. mit 41—42°/₀ Brom, welches höchstwahrscheinlich aus *Dibrompropylessigester* mit einer Beimengung des von Hjelt und Fittig beschriebenen gebromten Laktons besteht. Wird dieses Prod. mit Zinkstaub und sd. A. behandelt, so entsteht das erwartete Pentamethenderivat nicht, vielmehr *Dipropylessigester*, K. 183—186°, aus dem Dibromid und *α-Propylvalerolakton*, K. 228—231°, aus dem gebromten Lakton. Das Propylvalerolakton kann in das Silbersalz der α-Propyl-γ-oxyvaleriansäure und in deren Methylester übergeführt werden. Der Methylester verliert leicht Methylalkohol unter Rückbildung des Laktons. — Diallylaceton wird durch Natrium und W. in *Diallylisopropylalkohol*, K. 184—185°, übergeführt, letzterer durch HBr bei Eiskühlung in *Dibromdipropylisopropylalkohol*, welcher durch PBr_5 in die Verbindung $C_9H_{17}Br_3$ verwandelt werden kann. Wird der Dibromdipropylisopropylalkohol mit Zinkstaub behandelt, so entstehen ein KW-stoff, K. 138—139°, wahrscheinlich *Dipropyläthylmethan*, $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CH.CH_2.CH_3$, und eine alkoholartige Verb., K. 158—160°, deren analytische Werte nicht auf das erwartete Dimethyl-α-oxäthylpentamethan, eher auf die um Methyl ärmere Verb. $\begin{matrix} CH_2.CH.CH_2 \\ \vdots \\ CH_2.CH.CH_2 \end{matrix}\!\!>CH.CH_2OH$ stimmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1998—2005. 21/9. [27/7.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab. von J. Wislicenus.) Fromm.

Erwin Oberreit, *Darstellung des Diallyläthylalkohols.* Das Ammoniumsalz der Diallylessigsäure wird in Autoklaven bei 230—260° in *Diallylacetamid*, F. 82,5°, K. 265°, Nadeln aus W., verwandelt. Durch Dest. über P_2O_5 wird dieses Amid in *Diallylacetonitril*, K. 186—188°, übergeführt, welches durch Natrium und Alkohol zu *Diallyläthylamin*, K. 167°, reduziert werden kann. Das Amin bildet ein zerfliefsliches Chlorhydrat und eine in W. wl. Platinverb. Das Chlorhydrat kann durch Silbernitrit in ein relativ beständiges Nitrit verwandelt werden, welches sich bei 80° zers. und den *Diallyläthylalkohol*, $(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.CH_2OH$, K. 170—173°, liefert. Der A. entfärbt Brom in CS_2-Lsg. sofort und soll zur Darst. des Dimethylpentamethenylcarbinols dienen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2005—7. 21/9. [27/7.] Mitgeteilt von J. Wislicenus.) Fromm.

P. Petrenko-Kritschenko u. **E. Arzibascheff**, *Über den Einflufs der Substitution auf den Gang einiger Reaktionen* (vgl. Vorländer, S. 94; Wallach, S. 246; **96**. I. 197). Acetondicarbonsäureester liefert mit Aldehyden cyklische Verb., Tetra-

hydropyrons.; Dimethyl- u. Diäthylacetondicarbonsäureester ließen sich je[...] mit Benzaldehyd, noch Acetaldehyd durch Einleiten von HCl in das G[...] Ester und Aldehyd kondensieren. Das erhöhte Molekulargewicht ist nicht [...] dieser verminderten Reaktionsfähigkeit, denn der Isobutyläther der Ac[...] von gleichem Molekulargewicht wie obige Diäthylacetondicarbonsäureäthyl[...] giert leicht mit Aldehyden. — *Acetondicarbonsäureisobutylester*, K_{18}. [...] durch Sättigen eines Gemisches der Komponenten mit HCl. Mit Acetaldehyd [...]

HCl kondensiert, liefert er eine Verb.

$$\begin{array}{l} C_4H_9.CO_2.CH.CO.CH.CO_2.C_4H_9 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ CH_3.CH.O \quad\; CH.CH_3 \end{array}$$

, dickes Öl, [...] 218—223°, giebt mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung. Der Acetondicarbonsäureisobutyl[...] reagiert mit Phenylhydrazin ebenso leicht wie der Acetondicarbonsäureäthyl[...] ebenso mit PCl_5. Bei dem isomeren Tetramethylacetondicarbonsäureäthylester [...] dagegen diese Rkk. gedämpft. Nach diesen Beobachtungen wirkt also die S[...] tution schwächend auf die Reaktionsfähigkeit derartiger Ketonverbindungen. [...] Dtsch. chem. Ges. **29**. 2050—54. 21/9. [30/6.] Univ. Odessa.) SCHMITZ-DU[...]

Heinrich Schott, *Über Mono- und Diphenacetylmalonsäureester und das [...] halten der Acylmalonsäureester gegen Phenylhydrazin.* Natriummalonsäureester [...] in absol. äther. Lsg. mit der berechneten Menge Phenacetylchlorid in Rk. ge[...] u. das Prod. nach der freiwillig eintretenden Rk. am Rückflußkühler erhitzt. [...] W. wird das NaCl entfernt, die äther. Lsg. abgehoben, mit entwässertem Gla[...] getrocknet, der Ä. verjagt und aus dem Rückstand durch Dest. in vacuo der [...] änderte Malonsäureester entfernt. Aus dem Rückstand erhält man geringe [...] von Krystallen, F. 114—117°, lösl. mit gelber Farbe in NaOH, welche der F[...] $C_{12}H_{10}O_3$ entsprechen, aber noch nicht näher untersucht sind. Der Rückstand [...] diesen Krystallen enthält die beiden Phenacetylmalonsäureester, welche durch [...] handlung mit höchstens 5%ig. NaOH bei guter Eiskühlung getrennt werden. [...] in NaOH ist *Diphenacetylmalonsäureester*, $(C_6H_5CH_2CO)_2.C(COOC_2H_5)_2$, ein [...] flüssiges Öl, das nacheinander zu Monophenacetylmalonsäureester u. dann zu Ph[...] essigsäure und Malonsäure verseift werden kann. Lösl. in NaOH mit gelber F[...] ist *Monophenacetylmalonsäureester*, $C_6H_5CH_2.CO.CH(COOC_2H_5)_2$, dessen hoch[...] Natriumverb. analysiert wird. — Bei der Behandlung des Monophenacetylmalon[...] esters mit Phenylhydrazin wird derselbe zum größten Teil gespalten, indem [...] acetylphenylhydrazid, $C_6H_5CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$, u. Malonsäureester entstehen; [...] zu einem geringen Teile bildet sich das Phenylhydrazon, welches aber sogleich [...] Abspaltung von A. in den *Phenyl-3-benzyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester* (I.), F. [...] bis 127°, übergeht. Dieselben Prodd. in etwas veränderten Mengen entstehen [...] der Einw. von Phenylhydrazin auf den Diphenacetylmalonsäureester. — Bei der E[...] von Phenylhydrazin auf Acetylmalonsäureester scheint im wesentlichen das Hy[...] zu entstehen. Wird Diacetylmalonsäureester mit Phenylhydrazin, am besten in G[...] von Essigs., behandelt, so entstehen beinahe in berechneten Mengen *β-Acetylp[...]* hydrazid und *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester* (II.), F. 119—12[...] eine Verb., die schon MICHAEL in Händen gehabt, aber fälschlich für das Hy[...] gehalten hat.

I. II.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1985—96. 21/9. [27/7.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab[...] J. WISLICENUS.) FRO[...]

Aart Verwey, *Pentamethenylmalonsäure und Pentamethenylessigsäure.* Aus Natriummalonsäureester und Pentamethenyljodür entsteht in sd. Toluollsg. Pentamethenylmalonsäureester, K_{18}. 137—138°, welcher durch alkoh. KOH leicht zu dem in A. unl. Kaliumsalz der entsprechenden Säure verseift wird. Aus letzterem wird *Pentamethenylmalonsäure*, $C_5H_9.CH(COOH)_2$, F. 158—160°, Krystalle, aus Bzl. gewonnen, welche schon beim Schm., völlig bei 180° CO_2 verliert, und *Pentamethenylessigsäure*, K_{26}. 139—140°, deren Silbersalz und Äthylester, K. 191—192°, analysiert werden, bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1996—98. 21/9. [27/7.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab. von J. Wislicenus.) Fromm.

Cl. Montemartini, *Über Dimethyl-2-3-pentan-disäure (α-β-Dimethylglutarsäure).* Bei Einw. von Na-Methylmalonsäureester auf γ-Chlorbuttersäureester hatte Vf. neben α-Methyladipins. eine nicht krystallisierende, fl. S. erhalten, in welcher er obige S. vermutete. Zur Bestätigung stellte er die α-β-Dimethylglutars. synthetisch dar durch Einw. von HCN auf β-Methyllävulinsäureester, Verseifen des öligen Prod. mit A. u. HCl und Kochen des Reaktionsprod. mit HJ (K. 127°). Die erhaltene fl. S. erwies sich als identisch mit der bei der ersterwähnten Rk. gebildeten. K. im Vakuum etwa 200° unter teilweiser Verwandlung in Anhydrid; das Anhydrid ist ebenfalls flüssig. Ca-Salz, krystallin werdende, gummiartige M.; $C_7O_4H_{10}Ag_2$, grauweifs krystallin, etwas l. in sd. W. Die aus der S. dargestellte Anils., sowie das Anilid sind ebenfalls ölig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2058—61. 21/9. [3/8.] Pharm.-toxikologische Inst. Rom.) Schmitz-Dumont.

Arthur Richardson und **Emily C. Fortey**, *Notiz über die Einwirkung des Lichtes auf Äther.* Um zu prüfen, ob auch bei absolutem Ausschlufs jeder Feuchtigkeit Ä. mit Sauerstoff im Licht Wasserstoffsuperoxyd bilde (vgl. Richardson **91**.

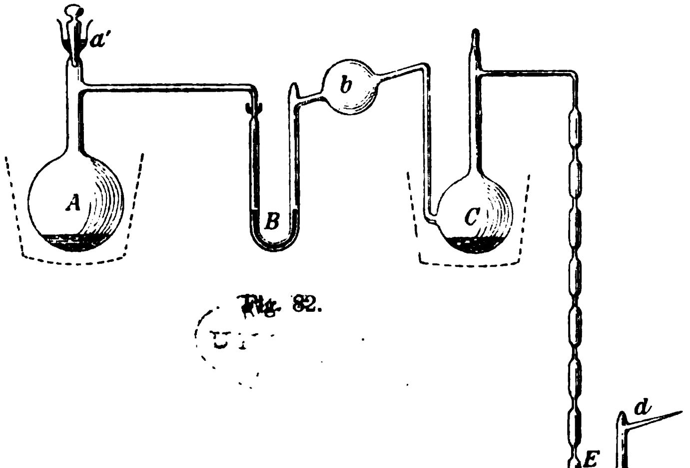


Fig. 82.

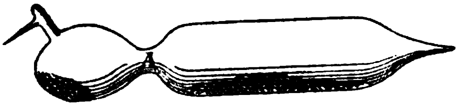


Fig. 83.

I. 20), wurden absolut trockener Ä. in dem Apparat, Fig. 82, bereitet. In dem durch den Quecksilberverschlufs *a'* gedichteten Kolben *A* blieb reiner Äther mehrere Tage über Phosphorpentoxyd stehen. Durch Erwärmung wurde der Ä. durch das

U-Rohr *B* in das Gefäfs *C* überdestilliert, welches gleichfalls Phosphorpentoxyd ent-
hielt. Der Quecksilberverschlufs in *B* wurde bei der Destillation durch den Dampf-
druck des Ä. nach *b* übergedrückt und flofs dann nach *B* zurück, wobei er
Abschlufs zwischen *A* und *C* bildete. Von *C* wurde der Ä. nach *D* über[illegible]
und der Dampf verdrängte die Luft aus dem Apparate durch die Öffnung [illegible]
Als alle Luft verdrängt war, wurde *d* abgeschmolzen. In *D* blieb der Ä. eine [illegible]
über Phosphorpentoxyd und wurde darauf von *D* nach *C* zurückdestilliert, [illegible]
abgekühlt wurde. Jetzt wurde das kleine Röhrchen *E* von *D* abgeschmolzen [illegible]
eine Kältemischung gestellt, wodurch es sich mit Ä. füllte, der von *C* überde[illegible]
E wurde abgeschmolzen, und die übrigen kleinen Röhrchen zwischen *C* u. *D* [illegible]
auf demselben Wege bei Luftabschlufs mit trockenem Ä. gefüllt. Die mit Ä. [illegible]
schickten Röhren wurden in weitere Röhren gebracht, die die Form von Fig. [illegible]
hatten und mit Sauerstoff und Phosphorpentoxyd gefüllt waren. Nach Ablauf [illegible]
Woche wurden die weiteren Röhren bei der Einschnürung *A* abgeschmolzen [illegible]
inneren Röhren zertrümmert. Nach dreitägiger Belichtung im Sonnenlichte [illegible]
sich eine sehr intensive Titansäurereaktion auf Wasserstoffsuperoxyd, woraus [illegible]
geht, dafs auch bei absolutem Ausschlufs von Wasser unter dem Einflufs [illegible]
Lichtes Wasserstoffsuperoxyd bei der langsamen Oxydation des Äthers [illegible]
Durch Erwärmung im Dunkeln auf 100° bildet sich allerdings auch etwas Wasser-
stoffsuperoxyd und auch unter dem Einflufs der Sonnenwärme bei Ausschlufs [illegible]
Sonnenlichtes. Die Mengen des Wasserstoffsuperoxyds, die in diesem Falle [illegible]
wurden, sind aber verschwindend gegen diejenigen Mengen, die unter dem Ein[illegible]
des Lichtes bei 0° entstehen. Erwärmt man eine so geringe Menge Ä. mit Sa[illegible]
stoff, dafs die ganze Fl. verdampft, so wird der Ä., wie in den übrigen Vers[illegible]
schwach sauer, enthält aber kein Wasserstoffsuperoxyd, wahrscheinlich weil [illegible]
im Dampf zu wenig beständig ist. Bei der Oxydation des Ä. entstehen Al[illegible]
und Essigsäure. Das Endresultat der Reaktion läfst sich wahrscheinlich durch [illegible]
Gleichung ausdrücken:

$$2(C_2H_5)_2O + 5O_2 = 4C_2H_4O_2 + 2H_2O_2.$$

(J. Chem. Soc. London **69**. 1352—55. September.) Bodländer.

F. Framm, *Über die Zersetzung von Monosacchariden durch Alkalien.* Die [illegible]
der Moore'schen Probe durch Einw. von Alkalien auf Lsgg. der Kohlehydrate e[illegible]
stehende Gelb- bis Braunfärbung hängt in bezug auf Intensität von der Temper[illegible]
und der Menge des Alkalis ab; je höher die Temperatur, je konzentrierter das Al[illegible]
ist, um so stärker ist die Färbung und die Zers. des Zuckers. Während das Li[illegible]
ohne Einflufs ist, wird die Gelbfärbung vermieden, wenn der alk. Zuckerlsg. [illegible]
während Luftsauerstoff zugeführt wird, vorausgesetzt, dafs die Temperatur nicht [illegible]
hoch, etwa über 45°, steigt. Galaktose, Arabinose, Maltose, Milchzucker u. Trau[illegible]
zucker verhalten sich gegenüber dem Alkali ziemlich gleich, bei der d-Fruktose [illegible]
hingegen die Empfindlichkeit der Probe eine sehr grofse. Die Rk. wurde bei [illegible]
schiedenen Zuckerarten durch Bestimmung der zersetzten Zuckermengen (Zucker-
bestimmung meist nach Allihn) verfolgt. — I. d-Glucose. Zuführung von Luft be-
schleunigt die Zers. des Zuckers durch das Alkali, hingegen hebt ein Zusatz [illegible]
Kupferoxydsalz (Fehling'sche Lsg.) nicht nur die Wirkung der Luft auf, [illegible]
hemmt sogar die Wirkung des Alkalis. Als Zersetzungsprodd. der Glucose bei [illegible]
Lüftung wurden Ameisens. und Aldehyd nachgewiesen. — II. Galaktose. Auch [illegible]
beschleunigte die Lüftung die Rk., durch welche reichliche Mengen von Amei[illegible]
gebildet wurden. — III. d-Fruktose. Der Einflufs des Luftsauerstoffes machte [illegible]
in gleicher Weise, jedoch wesentlich stärker, geltend; als Oxydationsprod. konnte [illegible]
Ameisensäure nachgewiesen werden. — IV. Arabinose verhielt sich ebenso, [illegible]
d-Glucose.

Bemerkenswert ist, dafs unter den durch die Einw. des Alkalis auf Zucker bei Zuführung von Luftsauerstoff entstehenden Prodd. niemals Milchs. nachweisbar war, welche ohne Lüftung stets entsteht. (PFLÜGER's Arch. **64**. 575—99. Rostock. Inst. f. Pharmak. u. physiol. Chemie.) SIEGFRIED.

E. Fischer u. O. Bromberg, *Notiz über die Lyxonsäure* (**96**. I. 955). Es wird der von G. BERTRAND (**96**. I. 1266) für das lufttrockene Phenylhydrazid der Lyxons. angegebene Gehalt von 2 Mol. Krystallwasser bestätigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2068. 21/9. [7/8.]) SCHMITZ-DUMONT.

Ernest J. Parry u. John Henry Coste, *Berlinerblau des Handels*. Die Wertbestimmung des Berlinerblaües durch Zers. mit sd. NaOH-Lsg, nach HÜRST, Wägen des geglühten $Fe(OH)_3$-Nd. und Berechnung des Berlinerblaues nach der Formel $x = 2,212\ Fe_2O_3$ ergiebt ein um wenigstens 35 % zu niedriges Resultat, weil jedes Berlinerblau als integrierenden Bestandteil *Alkaliferrocyanid* in beträchtlicher Menge enthält, und dieses bei obigem Wertbestimmungsverfahren völlig aufser acht gelassen wird. Schon WILLIAMSON fand 1845 in jedem Berlinerblau Alkali, und zwar nicht in Form ungenügend ausgewaschener Salze von der Darst. des Blaues her, sondern vielmehr als integrierenden Bestandteil des Cyanids. DYER (**95**. II. 185) zeigte, dafs Ferro- und Ferricyanide ihren Gesamt-N als NH_3 liefern bei Behandlung nach KJELDAHL-GUNNING-ARNOLD. Dasselbe ist beim Berlinerblau der Fall. — Analysengang: Feuchtigkeit wird durch Trocknen der Probe bei 100° bestimmt; geb. Wasser durch Verbrennen der Probe mit $PbCrO_4$ nach WILLIAMSON; Cyan nach KJELDAHL-GUNNING-ARNOLD; Gesamt-Fe durch vorsichtiges Verbrennen einer Probe, Extraktion der Asche mit verd. HCl und Fällen des Al u. Fe mit NH_3 u. Titration des Fe in der Lsg. des Gemenges von Al_2O_3 u. Fe_2O_3 mit $K_2Cr_2O_7$ nach Reduktion mit $SnCl_2$; Alkalien durch Verdampfen eines Teiles des Filtrats vom Al-Fe-Nd., Verjagen der NH_4-Salze, Wägen der Summe der Alkalichloride u. Titration derselben mit $AgNO_3$-Lsg. nach MOHR. Sulfate in einem anderen Teile des Filtrates vom Al-Fe-Nd. wie üblich. In allen Fällen zeigte sich, dafs nur ein Alkalimetall zugegen war, K oder Na, niemals ein Gemenge beider. Endlich wurde das extraradikale Fe durch Zers. des Blaues mit sd. KOH-Lsg.; Wägen und Glühen des $Fe(OH)_3$-Nd. bestimmt.

Acht Proben von „reinem" Berlinerblau des Handels zeigten folgende Zus:

	1	2	3	4	5	6	7	8
W. bei 100°	5,61	3,54	5,36	5,45	74,53	5,32	5,56	5,61
Geb. W. etc.	15,46	18,18	6,22	13,07	3,08	7,86	14,60	16,93
CN	37,72	41,10	42,97	37,90	10,64	39,91	40,19	40,86
Fe	29,48	32,16	34,27	30,32	7,97	30,94	31,94	31,25
Al	1,82	0,52	—	3,17	0,72	1,00	1,43	1,52
Alkalimetall (Na)	7,60	K 4,50	K 7,72	K 2,25	K 1,06	K 11,31	Na 2,52	Na 0,76
Alkalisulfat	2,31	—	3,46	7,84	2,00	3,66	3,76	Na 3,07
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
N	20,31	22,13	23,14	20,18	5,73	21,49	21,64	22,00
Extraradikale	16,66	18,99	19,05	16,04	—	16,21	18,98	19,38

Bei Umrechnung auf Trockensubstanz ergiebt sich, dafs die Werte für Gesamt-Fe und N wenig von einander abweichen. 7 der 8 Proben enthielten Al_2O_3, wahrscheinlich in Form des TISSIER'schen Al-Ferrocyanids. Al stammt aus dem Alaun, den man der $FeSO_4$-Lsg. zum besseren Absetzen des Blau-Nd. zusetzt und ist daher nicht als Fälschungsmittel anzusehen. Ein von Alkaliferrocyanid freies Berlinerblau wird nach WILLIAMSON nur durch Anwendung von Ferrocyanwasserstoff statt Ferrocyankalium erzielt. — Der mittlere Fe-Gehalt der Trockensubstanz beträgt 32,96,

der mittlere N-Gehalt 22,73. Unter Zugrundelegung dieser Mittelwerte berechnet sich der Gehalt an Berlinerblau wie folgt.

In der Trockensubstanz	1	2	3	4	5	6	7	8
N × 4,4	94,69	100,93	107,58	94,91	98,95	99,83	100,80	102,52
Fe × 3,03	94,63	101,02	109,71	97,11	94,84	98,99	102,47	100,26

Berlinerblau soll nach diesen Ermittelungen wenigstens 20% N und 30% Fe in der Trockensubstanz enthalten; trockenes Blau zeige unter 7% W. Beim KJELDAHL-Aufschlufs mit sd. H_2SO_4 schwärzt sich unverfälschtes Berlinerblau nicht. Das wss. Extrakt zeige keine übergrofse Mengen von K_4FeCy_6, anderenfalls ist auf fehlerhafte Darst. zu schliefsen. — Verfälschtes Berlinerblau aus Deutschland enthielt nur 26,65% CN (14,35% N) und 22,67% Fe. Zwei Proben Braunschweiger Grün in Öl zeigten nachstehende Zus.:

Öl	11,27	13,55
Berlinerblau (Fe × 3,03)	1,01	4,21
$PbCrO_4$	4,98	7,10
$BaSO_4$	82,74	75,14
	100,00	100,00.

Bei Ölfarben empfiehlt sich, das Berlinerblau aus dem N-Gehalt (4,4 × N) zu berechnen, da sich der KJELDAHL-Aufschlufs glatt vollzieht. (Analyst **21**. 225—30. Sept. [3/6.* London.].) HEFELMANN.

A. Piutti, *Über die Bildung des aktiven β-Asparagins.* Im Anschlufs an die Arbeit von WALDEN (**92**. I. 466) versuchte Vf., durch Amidieren der l-Bromsuccinamins. zum d-Asparagin zu gelangen. Bei gewöhnlicher Temperatur mit alkoh. NH_3 amidiert lieferte l-Bromsuccinamins. fast quantitativ fumarsaures Ammon, bei 160° verlief die Rk. unter Bildung amorpher, fluoreszierender Substanz und wenig Aspartimid identisch mit dem früher vom Vf. (**87**. 510) und von KÖRNER und MENOZZI (**87**. 714 u. 780) erhaltenen. Dieses Aspartimid, mit wss. NH_3 auf 100 bis 105° erhitzt, verwandelt sich in ein inaktives, aus den beiden aktiven Formen bestehendes Asparagin. — Wurde Maleïnsäureanhydrid mit konz. alkoh. NH_3 auf 105 bis 110° erhitzt, so resultierte ein gelbes Prod., welches, in W. gel., PELIGOT's CuO zu intensiv blauer Lsg. aufnimmt. Aus dieser scheidet sich allmählich in kleinen Krystallen eine in W. swl. Cu-Verb. ab; H_2S macht aus ihr eine Mischung der beiden mit den natürlichen identischen Asparagine frei. Die krystallographische Identität wies E. SACCHI nach. Etwa 1/4 des Maleïnsäureanhydrids wird bei obigem Verf. in β-Asparagin umgewandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2069—71. 21/9. [3/8.] Pharm.-toxikol. Inst. Neapel.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Tscherniac, *Einige Bemerkungen über die Abhandlung: „Zur Darstellung des Bromcyans etc.", von R. Scholl.* Zu dem Darstellungsverf. von SCHOLL (S. 480) bemerkt Vf., dafs es im Prinzip identisch mit seinem Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 916) ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2078—79. 21/9. [5/8.] Freiburg i. Br.) SCHMITZ-D.

Th. v. Gorski, *Über einige Formylharnstoffderivate.* Vf. suchte im Formylharnstoff den Formylrest mit Methylenresten zu kondensieren. Der Formylrest erwies sich unwirksam; die Kondensation mit Malons., Bernsteins. etc. verlief analog der des gewöhnl. Harnstoffes. *Formylmalonursäure*, $CHO.NH.CO.NH.COCH_2CO_2H$, silberglänzende, weifse Krystalle, F. 189—199° unter Aufschäumen, swl. in h. W., Eg., A.; erhalten durch Erwärmen molekularer Mengen Formylharnstoff u. Malons.

mit gleichem Gewicht Eisessig auf dem Wasserbad. $(C_5H_5N_2O_5)_2Ba$, weifser Nd. $C_5H_5N_2O_5Ag$, weifs krystallin, wenig lichtempfindlich, l. in W., swl. in A. — Analog wurden folgende Verbb. erhalten: *Formylsuccinursäure*, CHO.NH.CO.NH.COCH$_2$CH$_2$CO$_2$H, F. 136—138°, swl. in k. W., k. A., l. in h. W., h. A.; Ag-Salz, krystallin, weifs l. in W.; Methylester, weifse Nadeln, F. 63—65°. — *Formyloxalursäure*, CHO. NH.CO.NHCOCO$_2$H + 3H$_2$O, aus W. krystallisiert, prachtvolle Nadeln, F. 175° unter Aufschäumen, ll. in W., swl. in h. A., verliert Krystallwasser erst bei 120° unter Zers. Zn-Cyanurs. und CO.C$_4$H$_2$N$_2$O$_5$Ba, ein Äquivalent Ba wohl an den Imid-N gebunden, weifser Nd., wl. in W. $C_4H_3N_2O_5Ag$, krystalliner, weifser Nd., verpufft bei 60—65°. — Bei Kondensation mit Äpfels. bildete sich durch Abspaltung von NH_3 aus dem Formylharnstoff formylmalonsaures Ammon; die S. wurde aus dem Ag-Salz durch Zers. mit H_2S unter A. erhalten. — *Formylmalursäure*, CHO.NH.CO.NH. COCH(OH).CH$_2$CO$_2$H, dickflüssiges Öl, ll. in W.; $C_6H_7N_2O_6NH_4 + H_2O$, glänzende, wasserklare Tafeln, F. der bei 95° getrockneten Verb. 128—130°. Ag-Salz, weifser, wenig lichtempfindlicher Nd. — *Formylracemursäure*, CHONH.CO.NH.COCH(OH). CH(OH).CO$_2$H + H$_2$O, glänzende, lange Tafeln, F. 256° unter Zers., l. in W., A., unl. in Ä.. Krystallwasser entweicht >120° unter Bräunung der Substanz; erhalten analog der vorgehenden S. aus Traubensäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2046—50. 21/9. [30/7.] Organ. Lab. Techn. Hochschule. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

H. Ritthausen, *Reaktionen des Alloxantins aus Convicin der Saubohnen und Wicken.* Vf. führte zur weiteren Identifizierung des von ihm aus Convicin der Saubohnen und Wicken (**96**. I. 993) dargestellten Alloxantins mit dem aus Harnsäure noch folgende Rkk. aus: 1. Etwa 20 mg wurden in kochendem, ammoniakhaltigem W. gel. Die anfangs rötlich gefärbte Lsg. wurde längere Zeit unter wiederholtem Zusatz von wss. NH_3 gekocht und schied zunächst farblose Krystalle des Uramils ab. Nach weiterem Kochen, Zusatz von NH_3 u. Konzentrieren färbte sich die Lsg. tief purpurrot und schied beim Erkalten die goldgrün glänzenden, roten Krystalle des Murexids aus. — 2. Mit Salmiaklsg. gekocht, schieden sich bald feine, glänzende Krystalle von Uramil oder Amidobarbitursäure ab; ll. in Kalilauge ohne Bildung von NH_3, ll. in konz. Schwefels. ohne Zers.; aus der Lsg. fällte W. unverändertes, körniges Uramil; mit Quecksilberoxyd und NH_3 gekocht, giebt sie die Purpurfärbung des Murexids. — 3. 0,2 g Alloxantin wurden kochend gel. und mit 0,1 g krystallisiertem Cyanamid (CN_2H_2) gemischt, worauf sich nach kurzem Kochen pulverige, sich schnell absetzende Isoharnsäure bildete, die sich, abfiltriert und in wenig Kalilauge gel., aus dieser Lsg. nach Übersättigung mit Salzs. in äufserst voluminösen, gallertartigen Flocken abschied. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2106—7. 21/9. [13/8.].) HAEFCKE.

A. Töhl und **A. Nahke**, *Über Dithiënylphenylmethan und einige Nitroderivate.* Das *Dithiënylphenylmethan*, $(C_4H_3S)_2C_6H_5(CH)$, entsteht bei Einw. von 20 g P_2O_5 auf 17 g Thiophen und 10 g Benzaldehyd, vermischt mit 50 ccm PAe., farblose Nadeln (h. A.), F. 74—75°, wird auch durch Erhitzen der Komponenten für sich und mit $ZnCl_2$ und mittels H_2SO_4 oder $AlCl_3$ als Kondensationsmittel gewonnen. — *Dithiënyl-m-nitrophenylmethan*, $(C_4H_3S)_2(C_6H_4.NO_2)CH$, aus Thiophen und m-Nitrobenzaldehyd dargestellt, perlmutterglänzende Blättchen (aus PAe.), F. 72—73°. — *Dithiënyl-o-nitrophenylmethan*, Nadeln (aus A.), F. 84°. — *Dithiënyl-p-nitrophenylmethan*, Nadeln, F. 89—90°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2205—7. 21/9. [15/8.] Rostock. HESSE.

Victor Meyer, *Über eine Reihe von Gesetzmäfsigkeiten bei der Substitution aromatischer Verbindungen.* (Vgl. BAUM u. MEYER **96**. I. 425; MEYER **96**. I. 1102; S. 93.) Das *m-Xylol* liefert vorwiegend ein Monoacetylderivat u. nur geringe Mengen

Diacetylverbb. Andererseits erhält man aus symmetrischem *Triäthylbenzol*, wie aus Mesitylen, glatt eine *Diacetylverbindung*. (Naturw. Rundsch. **11**. 471—79. 19/9. Heidelberg.) v. SODEN.

Haller und **E. Michel**, *Über eine Reinigungsmethode von Kohlenwasserstoffen, welche Thiophen, dessen Homologen und andere Verunreinigungen enthalten, mittels Aluminiumchlorid. Anwendung zur Reinigung von Benzol und Toluol.* Nach Besprechung einiger Methoden zur Befreiung des Benzols vom Thiophen, welche von DENIGÈS, HEUSLER und VOHLARD angegeben sind, empfiehlt der Vf. die Dest. oder einfaches Digerieren mit $AlCl_3$. Trockenes Bzl., dessen annähernde Reinheit mittels der Isatinrk. festgestellt ist, K. 79—81°, wird mit $AlCl_3$ am Rückflußkühler erhitzt. Je nach der Menge des vorhandenen Thiophens entsteht ein roter Nd. oder nur eine rote Färbung unter Entw. von HCl und H_2S. Nach beendigter Einw. wird das Prod. destilliert, mit Sodalsg. gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Der durch Einw. des $AlCl_3$ entstehende, harzige Nd. zers. sich beim Behandeln mit W. unter Bildung von H_2S und einem Prod., welches wie Merkaptan oder Phosphorwasserstoff riecht. Das auf diesem Wege gereinigte Bzl. giebt weder die Indopheninreaktion, noch färbt es sich mit H_2SO_4, während das nach dem Verf. von DENIGÈS gereinigte Bzl. sich mit H_2SO_4 noch bräunt. Anscheinend werden dem Bzl. außer Thiophen noch andere Verunreinigungen durch die Einw. von $AlCl_3$ entzogen. Zur Bestimmung der Reinheit der erhaltenen Prodd. wurden die EE. des Bzls. vor und nach der Einwirkung festgestellt:

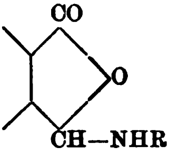
E. von unreinem Bzl.	5,2775°
E. desselben Bzls. nach Behandlung mit $AlCl_3$.	5,3775°
E. eines mit $HgSO_4$ gereinigten Bzls.	5,320°

Aus der letzten Bestimmung folgt, daß außer Thiophen noch andere Verunreinigungen im Bzl. enthalten waren, falls durch die Einw. des $AlCl_3$ nicht ein Körper mit höherem E. entsteht.

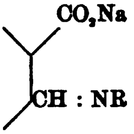
Toluol wurde gleichfalls zur Befreiung vom Thiotolen dem Verf. unterworfen u. auf diesem Wege ein Toluol gewonnen, welches weder durch konz. H_2SO_4 gefärbt wurde, noch die Rk. mit Phenanthrenchinon gab. — HEUSLER (S. 144. 276) gelang es nicht, mittels des vorstehenden Verfahrens thiophenfreies Bzl. zu erhalten. Vff. erklären diesen Mißerfolg dadurch, daß HEUSLER Wasserdampfdestillation zur Rektifikation des Bzls. anwandte, wodurch, wie oben dargelegt, die durch Einw. des $AlCl_3$ entstehende Verb. wieder zers. wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1065—70. 5/9.) HESSE.

C. Liebermann, *Zur Tautomerie der o-Aldehydsäuren* (II.) (Forts. zu **96**. I. 557). Verfasser suchte klarzustellen, ob Substituenten (Br, NO_2, CH_3) die Rk. von o-Phtalaldehydss. nach der Oxyphtalid- (I.) oder normalen Form (II.) beeinflussen. Br- u. Nitroopians. reagierten mit primären und sekundären aromatischen Basen analog der Opiansäure nach der Oxyphtalidform. Durch Schütteln mit 1%ig. Sodalösung im

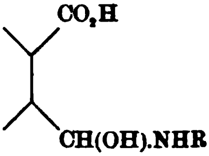
I.



II.



III.



MAULL'schen Schüttelapp. wird die Hauptmenge dieser Verbb. binnen 15 Min. in Lsg. gebracht. Gleich nach erfolgter Lsg. wird durch Essigs. eine in 1% k. Sodalsg. sofort l., also wohl die normale Form zeigende S. ausgefällt, nach dem Trocknen

ist sie wieder langsam l. Nach erfolgter Lsg. tritt bald durch die überschüssige Soda Spaltung in Base und S. ein. Die theoretisch mögliche Zwischenform III. liefs sich bei einem mit Opiansäure-β-naphtylamid ausgeführten Vers. nicht erhalten.

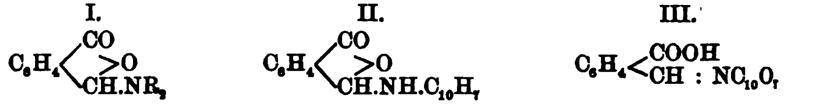
Die Verbb. mit sekundären Basen werden auch durch längeres Schütteln mit Sodalsg. nicht in die normale Form verwandelt, sondern nur ganz langsam in S. u. Base gespalten. Methylnoropiansäure giebt abweichend von anderen Opianss. mit primären Basen in k. alkoh. Lsg. citronengelbe Ndd. = 1 Mol. S. + 1 Mol. Base — 1 H_2O, welche, selbst getrocknet, sofort in Sodalsg. sich lösen. Aus der Lsg. wird durch überschüssige Soda ein gelbes, in reinem W. l. Na-Salz gefällt. Diese Verbb. der Methylnoropianss. scheinen hiernach normale Form zu haben. Die Verb. mit einer sekundären Base, Methylnoropiansäuretetrahydrochinolid, l. sich trocken langsam in Sodalsg., feucht jedoch, mit Sodalsg. geschüttelt, koagulierte sie plötzlich; vielleicht infolge Bildung eines Na-Salzes durch das Phenolhydroxyl. — Vf. untersuchte noch das unterschiedliche Verhalten der Opianss. gegen eine Reihe primärer und sekundärer Basen einerseits und tertiärer andererseits unter dem Gesichtspunkt einer Trennung beider Gruppen. In nicht zu verd. alkoh. oder Acetonlsg. giebt die S. mit der ersten Gruppe sofort oder nach einigem Stehen Ndd. der vorauszusetzenden Kondensationsprodukte, mit tertiären nur sehr selten, z. B. mit ψ-Tropin; dieser Nd. ist jedoch opiansaures ψ-Tropin und keine Anhydroverb.

Bromopiansäure-β-naphtylamid, $C_{20}H_{16}BrNO_4$, F. 213°. — *Nitroopiansäure-β-naphtylamid*, $C_{20}H_{16}N_2O_6$, F. 232° unter Zers., swl. in A., in Sodalsg. erst beim Erwärmen gel. unter Bildung des in überschüssiger Sodalsg. swl. Na-Salzes der Nitroopian-β-naphtylaminsäure. — *Methylnoropiansäure*, $C_6H_2(OH)(OCH_3)(CO_2H).(COH)$, wird am besten nach dem Verf. von WEGSCHEIDER dargestellt, zweckmäfsig wird die wss. Lsg. vor dem Ausäthern mit NaCl versetzt, Ausbeute 30%; F. 155—156°; die krystallwasserhaltige S. schm. unscharf gegen 100°, sie enthält $2^1/_2 H_2O$. — *Methylnoropian-β-naphtalidsäure* (?), $C_{19}H_{15}NO_5$, citronengelb, krystallin, F. 225° unter Zers. Die analoge Anilinverb. hat F. 199° unter Zers., die p-Toluidinverb. 211° unter Zers. — *Methylnoropiansäuretetrahydrochinolid*, $C_{18}H_{17}NO_4$, längliche, weifse Blättchen, F. 231°. — *Opiansäuremethylketolid*, $C_{19}H_{17}NO_4$, seidenglänzende Nadeln, F. 194°, unl. in Sodalsg. u. stark verd. HCl, die alkoh. Lsg. giebt nicht die Fichtenspanreaktion. — *Opiananthranilsäure*, $C_{17}H_{15}NO_6$, F. 231°, giebt krystallisiertes Ba- und Ca-Salz. — *Opiansaures ψ-Tropin*, $C_8H_{15}NO.C_{10}H_{10}O_5$, aus Aceton glasglänzende Krystalle, ll. in W., durch verd. Alkali oder S. in Säure und Base gespalten, F. 153—154°; swl. in Aceton; die Schwerlöslichkeit dieser Verb. in Aceton ermöglicht Trennung von Tropin und ψ-Tropin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2030—36. 21/9. [27/7.*].)
SCHMITZ-DUMONT.

R. Glogauer, *o-Phtalaldehydsäure und aromatische Basen.* (Ergänzung zur Arbeit von LIEBERMANN über Tautomerie der o-Aldehydosäuren [vorst. Ref.].) Die Kondensationsprodd. dieser S. mit primären u. sekundären Basen scheiden sich aus beim Mischen der alkoh. Lsgg. der Komponenten. Die Verbb. mit sekundären Basen erwiesen sich entsprechend dem vom LIEBERMANN (**96**. I. 557) an der Tetrahydrochinolinverb. beobachteten Verhalten, auch bei tagelangem Stehen oder Schütteln unl. in k. Sodalsg. Beim Erwärmen mit Sodalsg. oder in Berührung mit NH_3 tritt bei diesen Verbb. Spaltung in S. und Base ein. Diesem Verhalten trägt die Formel I. Rechnung. Für die Verbb. mit primären Basen, ll. in ganz schwacher Sodalösung, wäre jedoch die normale Formel $C_6H_4.CO_2H.CH : NC_6H_5$ anzunehmen. Das Naphtylaminsalz fand Vf., wie LIEBERMANN, langsam l., erst nach 15 Min. Schütteln, in Sodalsg., vielleicht bedingt durch den schweren Naphtalinrest. Bei den Verbb. mit primären Basen treten beide tautomeren Formen zugleich auf, die normale überwiegend. Durch Trocknen wird besonders, wenn erhöhte Temperatur angewandt, die

Löslichkeit in kalter Sodalsg. bedeutend verlangsamt, wohl durch Umwandlung der normalen Form in die tautomere.

Phtalaldehydsäure-α-naphtylamid (Formel II.), F. 155—159°, swl. in Sodalsg. — Phtalaldehydsäure-α-naphylaminsäure (Formel III.), ll. in Soda. Die β-Verbb. sind ganz analog.



Phtalaldehydsäure-p-toluidid, $C_{15}H_{13}O_2N$ (analog II.), F. 149°, swl. in Sodalsg. — *Phtalaldehyd-p-toluidsäure* (analog III.), ll. in Sodalsg. — *Phtalaldehydmethylanilid*, $C_{15}H_{13}O_2N$ (analog II.), F. 150°, unl. in Sodalsg.; durch NH_3 gespalten. — *Phtalaldehydsäuretetrahydroisochinolid*, $C_{17}H_{15}O_2N$ (analog II.), F. 170°. — *Phtalaldehydsäurepiperidid*, $C_{13}H_{15}O_2N$ (analog II.), aus Ä. Nädelchen, F. 97°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2036—39. 21/9. [30/7.] Organ. Lab. Techn. Hochsch. Berlin.) Schmitz-D.

M. Konowalow, *Über die Wirkung von Säuren auf Salze der Nitroverbindungen.* Veranlaſst durch die Arbeiten von Nef (S. 15), Hollemann (**95**. II. 1151), Wislicenus (**96**. I. 903) und Hantzsch (**96**. I. 958) teilt Vf. analoge Resultate, welche bei Fortsetzung der früheren Unterss. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **1893**. I. 513; **1894**. I. 78) erhalten wurden, mit. Untersucht wurden die folgenden, aus ihren Salzen regenerierten Verbb.: Nitromesitylen (Xylylnitromethan), Phenylisopropylnitromethan, Diphenylnitromethan, Phenyläthylnitromethan, sekundäres Nitrononaphten und sekundäres Nitrodiisoamyl. — Die früher beschriebenen Verbb. werden als st-Verbb. (stabile), die neuen Produkte als lb-Verbb. (labile) bezeichnet. — 1. *Xylylnitromethan* ist ll. in w. Sodalsg., mit k. verd. H_2SO_4 wird aus dem Salz ein weiſser, fester Körper, $C_9H_{11}NO_2$, welcher aus Bzl. in feinen Nadeln krystallisiert, erhalten. Diese Verb., das *lb-Xylylnitromethan*, ist ll. in A., Ä., Bzl., Aceton, Essigester, swl. in PAe., verwandelt sich bei Zimmertemperatur in ein gelbes Öl, in welchem geringe Mengen der lb-Verb., die st-Verb. u. eine aldehydartige Verb. nachgewiesen werden konnte. Vollständig schm. die lb-Verb. bei 63°. Aus den alk. Lsgg. der lb-Verb. wird mit H_2SO_4 die lb-Verb., mit CO_2 die st-Verb. gefällt. — 2. *Diphenylnitromethan*, in analoger Weise aus Na-Salz mit H_2SO_4 gewonnen, ist im freien Zustande sehr unbeständig, besonders wenn die Verb. unrein ist, wandelt sich teilweise in Benzophenonoxim, F. 138—140°, um. Daneben wurde die Ggw. der st-Verb. und Benzophenon nachgewiesen. F. des lb-Diphenylnitromethans (nur unter bestimmten Bedingungen festzustellen) 90°. — 3. *Phenylisopropylnitromethan*, l. in Soda, giebt wie die vorstehende lb-Verb. die Rk. mit $FeCl_3$, wandelt sich in die st-Verb. und anscheinend in ein Keton um, F. ca. 54°. — 4. Aus *sekundärem Nitrononaphten* u. *sekundärem Nitrodiisoamyl* werden unter analogen Bedingungen flüssige lb-Verbb., ll. in Soda, zeigen Rk. mit $FeCl_3$, erhalten. Aus *Phenyläthylnitromethan* wurde eine krystallinische lb-Verb. gewonnen.

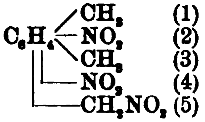
Es entstehen also aus den Salzen aller Nitroverbb. lb-Verbb. Bei Ggw. eines Phenylrestes sind dieselben krystallinisch. Das Verhalten u. die Beschaffenheit dieser lb-Verbb. ist dem von Hantzsch beschriebenen Phenylnitromethan entsprechend. Vorliegende Verbb. scheinen weniger beständig zu sein. Während das Produkt von Hantzsch sich nur in die gewöhnliche Form umlagert, entstehen aus den vom Vf. untersuchten Körpern auch Ketone, Aldehyde und Oxime. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2193—98. 21/9. [15/7.] Moskau.) Hesse.

M. Konowalow, *Über die nitrierende Wirkung der Salpetersäure auf gesättigten Charakter besitzende Kohlenwasserstoffe und deren Derivate* (II. Mitteilung. Forts.

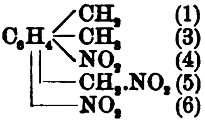
von **95**. II. 760). — I. Nitrierung von Diisoamyl (gemeinsam mit **Nikitin**). Bei dieser Rk. entsteht (vergl. **95**. II. 760) neben der tertiären Mononitroverb. in kleineren Mengen eine sekundäre Verb. und weitere Nitrierungsprodd. Die beiden ersteren Nitroverbb. wurden nach der gewöhnlichen Methode getrennt. Durch fraktionierte Dest. der sekundären Verb., welche in den beiden Formen $(CH_3)_2.CH.CH.NO_2.(CH_2)_2.CH(CH_3)_2$ und $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.NO_2.(CH_2)_2.CH(CH_3)_2$ existieren kann, wurden zwei Fraktionen, eine grofse, $C_{10}H_{21}NO_2$, K_{25}. 129—132°, D^{20}. 0,9115, eine kleine, K_{25}. 132—135°, erhalten. Bei der Reduktion des Gemisches bildet sich ein Gemisch von Aminen, die Fraktion, K. 190—192°, hat D^{20}. 0,7934 und die Zus. $C_{10}H_{21}.NH_2$. Salze der Base krystallisieren schlecht. Bei der Reduktion entsteht auch ein Keton. — In den weitergehenden Nitrierungsprodd. befindet sich eine kryst. Verb. $C_{10}H_{20}(NO_2)_2$, F. 101,5—102°, unl. in W., Alkalien und SS., wl. in Ä. und PAe., ll. in Bzl. Diese Verb. ist mit der durch Nitrieren des tertiären Mononitrodiisoamyls gewonnenen Verb. identisch und hat also die Formel $(CH_3)_2.C.NO_2(CH_2)_4.C.NO_2(CH_3)_2$. — Das durch Reduktion erhaltene Diamin, $C_{10}H_{20}(NH_2)_2$, hat K_{748}. 223—225°, wird beim Abkühlen kryst., absorbiert CO_2 an der Luft und bildet in W. ll. Chlorhydrat, Sulfat und Chloroplatinat. Das Oxalat ist swl.

II. Die Nitrierung des Mesitylens (gemeinsam mit **Kikina** u. **Tschitschkin**). Bei Wiederholung der Nitrierungsversuche von Fittig, Schulz, Biedermann und Ledoux erhielten Vff. in allen Fällen neben dem tertiären Mononitromesitylen auch eine primäre Nitroverb., je nach den Bedingungen in wechselnden Mengen. Das primäre Nitroprod. wird bei weiterer Einw. von HNO_3, D. 1,47, in ein Dinitroprod., $C_6H_2(CH_3)_2^{1.3}.(NO_2^4)(CH_2^5.NO_2)$, F. 85,5—86°, verwandelt. Mit grofsem Überschufs von HNO_3 bildet sich ein Gemisch von zwei Trinitroverbb., $C_9H_9(NO_2)_3$ (I. oder II.).

I.



II.



Die erste Verb., welche in k. A. wl. ist, hat F. 117,5—118,5°, die zweite hat unrein den F. 69—73°. Beide Körper geben mit Alkalien Salze, aus deren Lsgg. sie mittels CO_2 gefällt werden. Mit $KMnO_4$ geben beide Verbb. die entsprechenden Dinitromesitylensäuren, F. 209—211°, resp. 204°. Die Bestimmungen der Verbrennungswärme für die Nitroverbb. ergab folgendes Resultat:

	F.	Verbrennungswärme auf ein Grammmolekül
1. Tertiäres Nitromesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3.NO_2$	44°	1 216 660
2. Primäres Nitromesitylen, $C_6H_3(CH_3)_2.CH_2.NO_2$	46—47°	1 206 332
3. Dinitromesitylen, $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$ . . .	86—87°	1 186 710
4. Primäres Dinitromesitylen, $C_6H_2.(CH_3)_2^{1.3}.(NO_2)^4(CH_2.NO_2)^5$ . . .	85,5—86°	1 165 857

Zum Schlufs seiner Arbeit zieht Vf. aus seiner Unters. eine Reihe von allgemeinen Schlufsfolgerungen. Unter diesen wird besonders die folgende hervorgehoben: „Einen qualitativen Unterschied zwischen der aromatischen u. fetten Reihe in bezug auf die Nitrierung giebt es nicht. Dieser Unterschied existiert nur in den Bedingungen der Rk. für den maximalen Ausgang". (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2199 bis 2205. 21/9. [15/7.] Moskau.) Hesse.

G. v. Georgievicz, *Erwiderung.* Der Vf. wendet sich gegen die Ang… HUGO WEIL (vergl. S. 243). Zur Darst. der *Rosanilinammoniumbase* dürfe… konz. kalte Fuchsinlsgg. verwendet werden. Der Chlorgehalt des aus einer Fu… lsg. erhaltenen roten Nd. rührt nur von hartnäckig zurückgehaltenem Chlor… her, wie Vf. besonders nachweist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2015—16. 21/9. [… Bielitz.) Fro…

R. Gnehm u. L. Benda, *Über die Einwirkung von Diazokörpern auf Tartr…* (Vorläufige Mitteilung.) Aus p-Nitrodiazobenzol und Tartrazin erhalten Vf. … Entw. von Stickstoff einen neuen Farbstoff in gelben Nadeln aus h. W., welche … 260° noch nicht schmilzt und der Formel $C_{16}H_{12}N_5O_9NaS$ entspricht. Die … dieser Verb. soll durch die Gleichung:

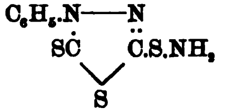
$$\begin{matrix} COOH.C : N.NH.C_6H_4.SO_3Na \\ COOH.\dot{C} : N.NH.C_6H_4.SO_3Na \end{matrix} + C_6H_4{<}\begin{matrix}(N_2OH) \\ NO_2\end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} COOH.C : N.NH.C_6H_4.SO_3Na \\ COOH.\dot{C} : N.NH.C_6H_4.NO_2 \end{matrix} + SO_3Na.C_6H_4.N_2OH$$

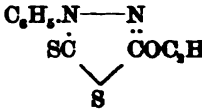
ausgedrückt werden und die entstehende p-Diazobenzolsulfonsäure sich im M… des Entstehens unter Entw. von N zersetzen. Aufser den analytischen Daten … für die Formel des Farbstoffes seine Darstellbarkeit aus je 1 Mol. von Dioxy… p-Nitrophenylhydrazin und p-Phenylhydrazinsulfosäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. … 2017—19. 21/9. [25/7.].) Fro…

M. Busch, *Über Derivate des Hydrosulfamins. Phenyldithiobiazolonhy…amin* (I.) wird erhalten durch Behandeln des Phenyldithiobiazolondisulfids mit … NH_3; grünlich gelbe Nädelchen; l. in Bzl., Ä., Chlf.; wl. in Lg. und W.; au… Lg. oder Chlf. umkrystallisiert, erhält man schöne, durchsichtige Prismen; F. … Die eingedampfte Reaktionsflüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Br… prächtig seidenglänzender Nadeln; dem Ammoniaksalz des Phenyldithiobiazol… hydrats; ll. in W. und A.; F. etwas über 200°. — Beim Kochen der alkoh. … wird das Hydrosulfamin in das Disulfid zurückverwandelt unter Abspaltung von … Mineralss. zerlegen es bereits in der Kälte im selben Sinne. Behandelt man … Biazolonhydrosulfamin mit alkoh. Kali, so löst es sich unter Entw. von NH_3 i… Wärme, beim Sd. scheidet die Lsg. Kaliumsulfit ab, während beim Verdünnen … W. feine, weifse Nadeln ausfallen, die, aus verd. A. umkrystallisiert, seidengl… Nadeln von *Äthoxyphenyldithiobiazolon* (II.) darstellen; F. 87—88°.

I.



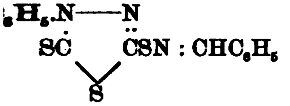
II.



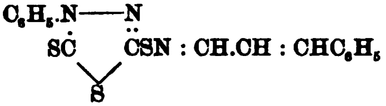
Phenyldithiobiazolonbenzalsulfim (III.). Molekulare Mengen von Benzaldehyd … Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin werden auf dem Wasserbade erhitzt. Die re… tierende ölige M. wird mit Chlf. aufgenommen und mit A. versetzt, wobei sie … einem steifen Brei verfilzter Nädelchen erstarrt. Um geringe Mengen von Di… zu entfernen, behandelt man mit alkoh. NH_3, saugt ab und löst in h. Bzl. Ve… man die h. Lsg. mit dem doppelten Volum A., so schiefsen feine, weifse Nädel… an, welche beim Stehen allmählich wieder verschwinden, während sich am B… des Gefäfses wasserklare, rautenförmige, dicke Tafeln bilden. — Beide Formen … identisch in der Zus.; F. 155°. — *Phenyldithiobiazoloncinnamalsulfim* (IV.) ent…

man die alkoh. Lsg. von Hydrosulfamin und Zimmtaldehyd kurze Zeit auf 50 ° erwärmt; schwach gelblich gefärbte, feine, verfilzte Nädelchen vom F. 173°.

III.

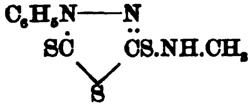


IV.

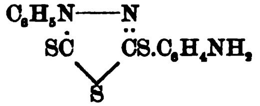


innamylidenimidchlorhydrat, $[C_6H_5.CH : CH.CH : NH(HCl)]_x$, entsteht durch ng des beschriebenen Sulfims mit alkoh. Salzs.; wasserhelle, glänzende Nadeln ilberglänzende Blättchen. W. zerlegt es momentan in Aldehyd und Salmiak. ersetzt man das mit Alkohol übergossene Phenyldithiobiazolondisulfid mit der en Gewichtsmenge Methylamin (in wss. 33%ig. Lsg.), so erhält man beim Verm mit W. oder Behandeln mit NH_3 weiße Nadeln vom F. 85° und der Zuensetzung V. In gleicher Weise vollzieht sich die Spaltung durch Äthylamin imethylamin. Das Äthylhydrosulfamin fällt in glänzenden, weißen Nadeln vom —96°. Trimethylamin wirkt erst in der Siedehitze ein. Dampft man die klare bis auf ein geringes Volum ein und läßt den Rückstand langsam erkalten, so allisieren große, längsseitig verwachsene Säulen aus, das Biazolonmerkaptid des thylamins; F. 145—146°. — Das entsprechende durch Tripropylamin erhaltene bildet prächtig große Blätter; ll. in A.; wl. in W.; F. 126°. — Phenyldithiolondisulfid und Anilin ergeben farblose, glänzende Blättchen vom F. 163—164°; chwache Base, die mit Mineralss. gut krystallisierende Salze bildet; mit HNO_2 sie eine Diazoverb. von verhältnismäßig großer Beständigkeit. Die neue Base ständig gegen SS. und Alkalien und wird auch durch Erhitzen nicht zerstört. ist das *Phenyldithiobiazolonaminophenylsulfid* (VI.). Aus seiner absol. alkoh. wird auf Zusatz von Salzsäure das ziemlich wl. Chlorhydrat in feinen, weißen ln gefällt; F. 194°; in wss. Lsg. dissociiert es.

V.

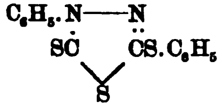


VI.

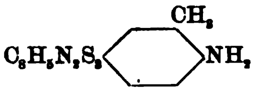


Durch Eliminierung der Aminogruppe wurde aus obigem Sulfid das *Phenyldibiazolonphenylsulfid* (VII.) erhalten, und zwar durch Diazotieren der betreffenden nverb. in schwefelsaurer alkoh. Lsg. und Kochen der Fl. bis zum Aufhören der kstoffentwicklung. Das von dem sich ausscheidenden braunen Pulver befreite rat wurde mit W. verdünnt, der ausfallende krystallinische Körper mit A. aufmmen und mit Tierkohle gekocht. Glänzende Blättchen. Aus Phenyldithioolondisulfid u. Orthotoluidin wurde *Phenyldithiobiazolonaminotolylsulfid* als fast se, krystallinische M. erhalten von der Zus. VIII. F. ungefähr 128°; l. in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von niedrig sd. Lg.

VII.



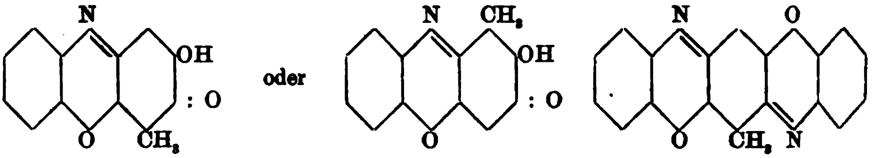
VIII.



Phenyldithiobiazolonäthylaminophenylsulfid, $C_8H_5N_2S_3.C_6H_4.NH.C_2H_5$, aus Did und Monäthylanilin. Krystallisiert aus A. in weißen Nadeln; F. 165°; ll. in Bzl., Chlf. und h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2127—43. 21/9. [13/8.] Ergen. Chem. Inst. d. Univ.) HAEFCKE.

F. Kehrmann u. H. Bürgin, *Synthese von Dioxazinderivaten.* Oxyparachinone kondensieren sich mit 1 Mol. o-Amidophenolen zu Oxyphenoxazonen (**93.** II. 1005), diese mit einem zweiten Mol. o-Amidophenolen kondensiert, geben Dioxazine. Die Rk. wurde ausgeführt am Dioxytoluchinon. Dieses mit o-Amidophenolchlorhydrat in wss. Lsg. auf dem Wasserbad erhitzt, scheidet ab: *Oxytoluphenoxazon*, $C_{13}H_9NO_3$ (I.), aus Bzl. krystallisiert, glänzende, braunrote, prismatische Krystalle, F. 215—216°, scharf, von konz. H_2SO_4 braunrot gel., l. in A., Eg., Bzl., mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Ausbeute an reinem Prod. 80—90%. Mit o-Aminophenolchlorhydrat und Benzoës. im Paraffinbad rasch zum Sd. erhitzt, erkaltet, gepulvert, in A. gel., mit NH_3 und W. gefällt, in Eg. gel., mit Tierkohle entfärbt, nochmals mit NH_3 gefällt und aus Toluol umkrystallisiert, liefert das Oxytoluphenoxazon *Methyltriphendioxazin*, $C_{19}H_{12}N_2O_2$ (II.), kleine, dunkelrote Krystalle mit grünem Metallschimmer, F. war nicht bestimmbar, in Bzl., Toluol, Nitrobenzol, Eg. bedeutend löslicher, als die vorhergehende Verb.; die Lsgg. sind gelb mit starker grüner Fluorescenz; von konz. H_2SO_4 kornblumenblau, von Eg. braunviolett gel. — Durch Einführung von weiterem CH_3 in Triphenoxazin werden noch leichter l. Verbb. erhalten werden.

I. II.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 2076—78. 21/9. [6/8.] Univ.-Lab. Genf.) SCHMITZ-D.

O. Hinsberg u. A. Himmelschein, *Über Benzolsulfinsäure als Reagens.* Wie HINSBERG früher gezeigt hat (vgl. **95.** II. 140) reagiert Benzolsulfins. mit Chinonen unter Addition. Obwohl der Umfang dieser Rk. noch nicht allseitig festgestellt ist, benutzen Vff. dieselben dennoch schon, um dieselbe bei einigen Verbb. anzuwenden, deren chinoide Struktur zweifelhaft ist, und zwar mit positivem Erfolge, so dafs Vff. den Eintritt der Rk. als eine Stütze der chinoiden Formel jener Verbb. ansehen. — So reagiert das Chinoxalophenazin mit Benzolsulfins. schon in der Kälte unter Bildung des entsprechenden Sulfons. Auch das Phenazin reagiert in alkoh. HCl-Lsg. mit Benzolsulfins. nach den Gleichungen:

$$1.\quad C_6H_5SO_2H + C_6H_4\!\lessdot\!{}^{N}_{N}\!>\!C_6H_4 = C_6H_4\!<\!{}^{NH}_{NH}\!>\!C_6H_3.SO_2C_6H_5$$

$$2.\quad C_6H_4\!<\!{}^{NH}_{NH}\!>\!C_6H_3.SO_2C_6H_5 + C_6H_4\!\lessdot\!{}^{N}_{N}\!>\!C_6H_4 =$$

$$C_6H_4\!<\!{}^{NH}_{NH}\!>\!C_6H_4 + C_6H_4\!\lessdot\!{}^{N}_{N}\!>\!C_6H_3.SO_2C_6H_4,$$

indem ein Teil des Phenazins in das Dihydroderivat übergeführt wird, welches in Lsg. bleibt, ein anderer Teil in *Phenazylphenylsulfon*, F. 144°, hellgelbe Blättchen aus Eg., verwandelt wird. Beim Umkrystallisieren aus Eg. bleibt stets ein geringer Rückstand, F. 275°, vielleicht das Disulfon, $C_{12}H_6N_2(SO_2C_6H_5)_2$. — Wird p-Aminobenzylalkohol mit verd. HCl erwärmt, so entsteht die gelbe Lsg. eines Kondensationsprod., welchem wahrscheinlich die chinoide Formel $C_6H_4\!\lessdot\!{}^{NH}_{CH_2}$ zukommt. Fügt man zu dieser Lsg. Benzolsulfins., so scheidet sich nach einiger Zeit das Additionsprod. $C_6H_3\!\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NH_2\\SO_2C_6H_5\end{matrix}\right.$, *Aminotolylphenylsulfon*, gelbe Nädelchen aus sd. W., aus

dessen Acetylverb. bei 201° schm. — Rosanilinsalze reagieren nicht mehr glatt mit Benzolsulfins., doch sind diese Verss. noch nicht abgeschlossen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2020—23. 21/9. [29/7.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

H. v. Pechmann, *Über Diazomethandisulfonsäure.* (Zweite Mitteilung.) a. Verhalten beim Erhitzen. Wird diazomethandisulfons. Kalium zunächst bei 100° im Wasserstoffstrom entwässert und dann auf 120—130° (10—12 Stunden; Kochen mit Xylol) erhitzt, so resultiert nach dem Kochen mit W. das *azinmethandisulfonsaure Kalium*, $C_2N_2(SO_3K)_4 + 2H_2O$ (weiße Prismenrosetten oder sägeförmig gruppiert aus heißem Wasser):

$$2\,\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\ddot{N}}\!>\!C(SO_3K)_2 = N_2 + \genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(SO_3K)_2}{\ddot{N}:C(SO_3K)_2}.$$

Die Verb. spaltet mit kochenden SS. schweflige S. und Hydrazin ab und liefert mit Chlorbarium einen im Überschuß des Fällungsmittels zunächst wieder verschwindenden, dann in glänzenden, zugespitzten Blättchen auskrystallisierenden Nd.

b. Verhalten gegen Diazobenzol. Wie schon mitgeteilt, vereinigen sich sowohl diazomethandisulfonsaures Kalium als auch Diazoessigester mit Kaliumsulfit zu *sulfohydrazimethylendisulfonsaurem Kalium* (**95**. II. 1042) und *Kaliumsulfohydrazimethylencarbonester* (**95**. II. 761), wobei angenommen wird, daß die Addition von Sulfit an aliphatische Diazoverbindungen in derselben Weise wie in der aromatischen Reihe (**95**. I. 1134) verläuft. Diese Sulfitverbb. reagieren mit Diazobenzol, und dienen die hierbei gemachten Beobachtungen zur Bestätigung der bisherigen Formeln.

In essigsaurer Lsg. liefert die Sulfitverb. des Diazoessigesters mit Diazobenzol neben Stickstoff und Schwefels. den *Phenylhydrazonglyoxylsäureester*, $C_6H_5NH.N:CH.CO_2C_2H_5$ (F. 130—131°, fast farblose, rhombische Blättchen aus verd. A.; resp. gelbl. Nd.) nach der Gleichung:

$$COOC_2H_5\cdot CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{\dot{N}.SO_3K} + NO.NHC_6H_5 =$$
$$COOC_2H_5.CH:N.NHC_6H_5 + N_2 + SO_4HK.$$

In alkal. Lsg. geht die Rk. weiter, indem unter Aufnahme eines zweiten Diazobenzolmoleküls der *Formazylameisenester* (F. 117°, Schuppen aus sd. A.) entsteht.

Die Sulfitverb. des diazomethandisulfonsauren Kaliums giebt in essigsaurer Lsg. mit Diazobenzol unter Stickstoffentwickelung und Schwefelsäurebildung das *phenylhydrazonmethandisulfonsaure Kalium*, $C_6H_5NH.N:C(SO_3K)_2$ (glänzende, flache Nadeln aus h. W., verd. A.):

$$(SO_3K)_2C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{\dot{N}.SO_3K} + NO.NH.C_6H_5 = (SO_3K)_2C:N.NH.C_6H_5 + N_2 + KHSO_4.$$

In alkal. Lsg. resultiert das *diazobenzolphenylhydrazonmethandisulfonsaure Kalium*, $C_{13}H_{10}N_4S_2O_6K_2$ (verpufft bei 180°; orangegelbe Nädelchen; gelb, ll. in W.):

$$(SO_3K)_2C:N.NHC_6H_5 + HON:N.C_6H_5 = (SO_3K)_2C:N.N(C_6H_5).N:NC_6H_5 + H_2O,$$

welche Verb. auch durch alkal. Kuppelung des Hydrazons mit Diazobenzol entsteht. Als Diazoamidoverb. spaltet sie sich mittels k. SS. in Diazobenzol und Hydrazon. Alkoh. Salz. lagert dieselbe unter Abspaltung einer Sulfogruppe in die freie *Formazylsulfosäure*, $SO_3H.C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N.NH.C_6H_5}{N:NC_6H_5}$ (sintert bei 192°: violette, blau reflektierende Blättchen aus sd. Essigäther; wl.) um. Das *Kaliumsalz* der letzteren krystallisiert in roten, cantharidenglänzenden Nadeln (aus h. W.).

c. Benzoylhydrazone und Diazobenzol. Um das Verhalten eines Hydrazons kennen zu lernen, welches von einem Hydrazin abstammt, das durch aliphatischen Kohlenstoff substituiert ist, wählte Vf. das *Benzoylhydrazon des Benzaldehyds*, $C_6H_5.CONH.N:CH.C_6H_5$, und der *Brenztraubensäure*, $C_6H_5.CONH.N:C(CH_3).CO_2H + H_2O$ (F. 112°, farblose Nadeln; wasserfrei, F. 155°). Ersteres wird von Diazobenzol fast nicht angegriffen, letzteres lieferte mit p-Nitrodiazobenzol unter Abspaltung von Brenztraubensäure mutmaſslich p-Nitrodiazobenzolbenzoylhydrazin, $C_6H_5CONH.NH.N:N.C_6H_4NO_2$ (citronengelber Nd.). Letztere Verb. zerfällt beim Erhitzen mit W. oder A. in Benzamid und das GRIESS'sche p-Nitrodiazobenzolimid, $C_6H_4N_4O_2$ (F. 71—72°, gelbliche Blättchen). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2161—69. 21/9. [15/8.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. Willgerodt, *Zur Kenntnis der Darstellung des Diphenyljodiniumjodides aus dem Jodobenzol* (vgl. S. 244). Wird Jodobenzol mit wss. Jodkaliumlsg. gekocht, so entstehen je nach der Dauer des Erhitzens entweder das braune Perjodid, F. 140°, oder (bei längerem Kochen) das gelbe Monojodid, Zersetzungspunkt ca. 180°. Die Rkk. verlaufen nach den Gleichungen:

1. $C_6H_5JO_2 + 2KJ + H_2O = C_6H_5JO + 2KOH + J_2$,
2. $C_6H_5JO + C_6H_5JO_2 + KOH = (C_6H_5)_2JOH + KJO_3$,
3. $(C_6H_5)_2JOH + KJ = (C_6H_5)_2J.J + KOH$,
4. $(C_6H_5)_2J.J + J_2 = (C_6H_5)_2J.J:J_2$,
5. $(C_6H_5)_2J.J:J_2$ + sd. W. = $(C_6H_5)_2J.J + J_2$.

Wird Jodobenzol in Ätzbaryt gel. u. mit KJ-Lsg. gekocht, so entstehen Bariumjodat und Diphenyljodiniumjodid. Vf. glaubt, daſs das Jodobenzol das Anhydrid einer Benzoljodons. darstellt, welche mit basischen Hydroxyden labile Jodonate bildet. Diese Jodonate zersetzen sich in Bariumjodat u. wahrscheinlich Diphenyl u. Jodosobenzol, welch' letzteres mit Jodonat die Jodiniumverb. liefert:

1. $3C_6H_5JO(O_2Ba) = C_6H_5JO + C_{12}H_{10} + Ba(JO_3)_2 + 2BaO$,
2. $C_6H_5JO + C_6H_5JO_2\frac{Ba}{2}OH = (C_6H_5)_2JOH + \frac{Ba}{2}JO_3$.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2008—9. 21/9. (7/7.] Freiburg i. B.) FROMM.

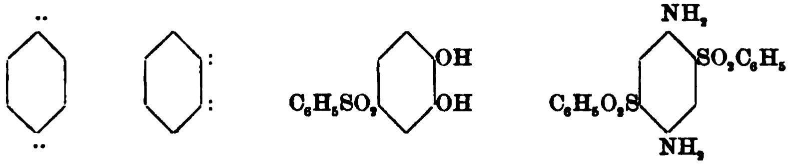
C. Liebermann, *Herrn Michael zur Erwiderung*. Vf. wendet sich gegen einige Bemerkungen von MICHAEL, welche derselbe in einer Fuſsnote zu seiner Arbeit (**96**. I. 22) bezüglich einiger Angaben des Vfs. über *Bromzimmtsäuren*, welche sich den von MICHAEL aufgestellten Regeln (l. c.) nicht fügen, gemacht hat. (J. pr. Chem. **53**. 255—56. 13/3.) HESSE.

A. Michael, *Herrn E. Erlenmeyer und C. Liebermann zur Erwiderung*. Den Ansprüchen von ERLENMEYER (Fuſsnote zur Arbeit **95**. II. 646) betreffs seines Anteiles an der Ermittelung der Isomerieverhältnisse der *Bromzimmtsäuren* gegenüber führt Vf. aus, daſs ERLENMEYER nur die Richtigkeit der früheren Angaben des Vfs. bestätigt habe. — Die Darlegungen von LIEBERMANN (vorst. Ref.) sucht der Vf. zu widerlegen. Neue Verss. enthält die Arbeit nicht. (J. pr. Chem. **54**. 107—12. 27/8.) HESSE.

O. Hinsberg u. **A. Himmelschein**, *Über Oxy- und Aminoderivate des Diphenylsulfons*. Um zu erfahren, ob die o- und p-Dioxy-, Diamino- und Aminooxybenzole bei der Oxydation in saurer Lsg. primär, d. i. vor der Bildung der komplizierten Verbb. Chinoide (I. und II.) bilden, führen die Vff. diese Oxydation mit Kaliumdichromat in Ggw. eines Überschusses von Benzolsulfinsäure durch. Ist ein solches

Chinoid auch nur vorübergehend in der Oxydationsflüssigkeit vorhanden, so verbindet es sich mit der Benzolsulfins. zu einem Oxy- oder Aminosulfon. In der That entsteht bei dieser Rk. aus Hydrochinon das bereits bekannte p-Dioxydiphenylsulfon. Auch Brenzkatechin reagiert im selben Sinne unter Bildung einer Chromverb., welche durch warme, verd. Essigsäure in Chromacetat und *o-Dioxydiphenylsulfon* (III.), F. wasserhaltig 117°, wasserfrei 164°, zerlegt wird. — Mit Resorcin tritt keine Sulfonbildung ein. — Analog reagiert Pyrogallol; es entsteht *Trioxydiphenylsulfon*, F. 188°, wahrscheinlich bildet sich intermediär Oxy-o-chinon. — Analog reagiert p-Phenylendiamin in Ggw. von etwas Eg., indem sich *Diphenyldisulfon-p-phenylendiamin* (IV.), aus Chlf. durch Lg. gefällt, F. ca. 115°, gelbe Nädelchen, bildet, dessen Acetylverbindung farblos ist.

I. II. III. IV.



Wird die Oxydation in diesem Falle weitergeführt, so entsteht eine rote Base, welche violette Salze liefert. — Bei Anwendung der Rk. auf p-Aminodimethylanilin entsteht das bereits bekannte Diphenyldisulfondimethyl-p-phenylendiamin. — Analog entsteht aus o-Aminophenol *Diphenyldisulfon-o-aminophenol*, $C_6H_5\begin{cases}NH_2\ (1)\\ OH\ (2)\\ (SO_2C_6H_5)_2\end{cases}$, F. ca. 115°, gelblich gefärbte, krystallinische Masse aus Eg. durch W., deren gelbbraunes Chlorhydrat wl. in Wasser ist, deren Natriumsalz sich in Wasser mit gelber Farbe l. Benzolsulfinsäuredichromat wird sich wahrscheinlich eignen, um als Reagens auf alle diejenigen Verbb. zu dienen, welche bei der Oxydation in Chinoide übergehen können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2023—29. 21/9. [29/7.] Genf. Univ.-Lab.) Fromm.

H. Biltz, *Oxydation durch Hydroxylaminchlorhydrat.* Wird Triphenylvinylalkohol mit Hydroxylaminchlorhydrat und absolutem A. gekocht, so lagert sich ein Mol. Äthylalkohol an die Doppelbindung des Vinylalkohols an. Die so entstehende sekundäre Alkoholgruppe wird dann durch das Hydroxylaminchlorhydrat (die Wirkung scheint nur den Salzen, nicht dem freien Hydroxylamin eigen) zur Ketongruppe oxydiert; es entsteht *Phenylbenzoinäthyläther:*

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2.C\\ \|\\ C_6H_5.COH\end{matrix} + \begin{matrix}OC_2H_5\\ |\\ H\end{matrix} + O = \begin{matrix}(C_6H_5)_2.COC_2H_5\\ |\\ C_6H_5.CO\end{matrix} + H_2O.$$

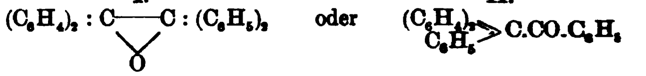
Phenylbenzoinäthyläther, $C_{22}H_{20}O_2$, wird aus der Reaktionsflüssigkeit durch W. gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, rhombische, gute Krystalle. Die Äthoxylgruppe wurde nach dem Verf. Zeisel nachgewiesen. Die Carbonylgruppe reagierte nicht auf Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid, Anilin analog dem Benzpinakolin $C_6H_5CO(C_6H_5)_3$. Das Vorhandensein der Ketogruppe folgt aus der Reduktion des Hydroxylaminchlorhydrates zu NH_4Cl und aus der Spaltung des Körpers durch alkoh. NaOH in Benzoësäure und Benzhydroläthyläther $(C_6H_5)_2.CH.OC_2H_5$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2080—82. 21/9. [6/8.] Univ.-Lab. Greifswald.) Schmitz-Dumont.

Heinrich Klinger und **Carl Lonnes**, *Über Diphenyldiphenylen- und Tetraphenylenpinakolin.* Die von Klinger und Spiecker (**96**. I. 919) bei den Unterss.

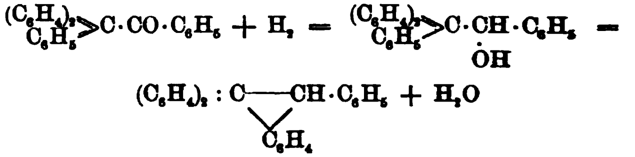
der Einw. von konz. Schwefels. auf Benzils. gewonnenen u. für Pinakoline (L… gehaltenen Verbb. erwiesen sich nach den Unterss. der Vff. nicht als solch… Vergleiche stellten Vff. zu gleicher Zeit Diphenyldiphenylen- und Tetraph… pinakolin dar.

1. *Diphenyldiphenylenpinakolin* (II.), $C_{26}H_{18}O$ (F. 172°, farblose, stark… brechende Krystalle aus Aceton), erhalten durch Oxydation des Diphenyldiphe… äthylens, ferner aus Triphenylmethan, Kalium u. Benzoylchlorid. Dem nach …

I. II.



Methode dargestellten Körper schreiben HANRIOT und ST. PIERRE irrtüml… Formel $C_6H_5.CO.C_6H_3 : C : (C_6H_5)_2$ zu. Nach Vff. bildet sich aus Kalium u… phenylmethan unter Wasserstoffentwickelung zunächst Triphenylmethankalium, … beim weiteren Erhitzen unter erneuter H-Entw. Phenyldiphenylenmethank… $(C_6H_4)_2 = CK—C_6H_5$, und hieraus mit Benzoylchlorid das Pinakolin. Dasselbe … durch Benzoësäureanhydrid bei 150—160° nicht verändert. Es wird durch al… Kali in Benzoës. und Phenyldiphenylenmethan gespalten und wird durch rauch… Jodwasserstoffsäure (Erhitzen) zu dem KW-stoff $C_{26}H_{18}$ (F. 235°, weiße N… vielleicht nach der Gleichung:

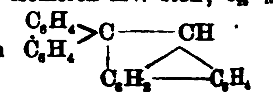


reduziert. Nach HANRIOT u. ST. PIERRE soll dieser KW-stoff die Zus. $C_{26}H_{18}$ … die Konstitution $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3 : C : (C_6H_5)_2$ haben.

2. *Tetraphenylenpinakolin* (III.), $C_{26}H_{16}O$ (F. 258° unkorr.; farblose Tafeln … Bzl.), erhalten als Hauptprod. neben Tetraphenylenäthylen, $(C_6H_4)_2C : C(C_6H_4)_2$, … Tetraphenylenpinakondiacetat, $(C_6H_4)_2.C(OC_2H_3O)C(OC_2H_3O)(C_6H_4)_2$, durch Beh… einer äther. Lsg. von Fluorenketon mit Acetylchlorid und Zinkstaub, ferner … Fluorenketon bei Oxydation von Tetraphenylenäthylen. Die Bildung des gl… Körpers aus Tetraphenylenäthylenbromid, $(C_6H_4)_2 : CBrCBr : (C_6H_4)_2$, mittels … 150° würde nach GRÄBE und STINDT (**96**. I. 1190) für die Formel IV. sprech… scheint jedoch nach Vff. ein β-Pinakolin (III.) vorzuliegen.

III. IV.

Für letztere Ansicht sprechen folgende Beobachtungen: 1. Die Überführung … Pinakolins in eine Säure $C_{26}H_{18}O_2$ (F. 243—244°), mittels alkoh. Kali, entsprech… dem Zerfall des β-Benzpinakolins. — 2. Die geringe Abspaltung von CO_2 aus le… S. bei 340° und die Wiederbildung des Pinakolins unter Wasserverlust. — 3. … Oxydation der S. in alkal. Lsg. zu einer Oxysäure, $C_{26}H_{18}O_3$ (F. 177—179° … schwacher Gasentwicklung). — 4. Die leichte Abspaltung von W. aus letzterer … Entstehung eines Laktons $C_{26}H_{16}O_2$ (F. 213—219°, unscharf). — Das Pinakolin … durch HJ zu einem dem Tetraphenylenäthylen isomeren KW-stoff, $C_{26}H_{16}$ (F. … weiße Nadeln) von vielleicht der Konstitution



reduziert…

...es Tetraphenylenpinakondiacetat (F. ca. 270° unter Gasentw.; nach GRÄBE u. ... F. 230°; farblose Blättchenrosetten aus Benzolalkohol) zerfällt mit alkohol. ... Fluorenketon und Fluorenalkohol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2152—56. ...13/8.] Königsberg. Bonn.) WACHTER.

...einrich **Klinger** und **Carl Lonnes**, *Über Diphenyldiphenylen- und Tetra-...näthylen.* Die Lsgg. und der Schmelzflufs des in festem Zustande fast farb-...*Diphenyldiphenylenäthylens*, $(C_6H_4)_2 : C : C : (C_6H_5)_2$, sind, wie schon mitgeteilt ...919), intensiv citronengelb gefärbt, so dafs dieser KW-stoff auch in dieser ...ung das Mittelglied zwischen dem farblosen Tetraphenyläthylen u. dem roten ...*henylenäthylen*, $C_{26}H_{16}$ (F. 189—190° unkorr.; granatrote Nadeln, resp. kom-...Krystalle aus Bzl., resp. Bzl.-A.) ist. Letzteres wurde als Nebenprod. bei der ...von Fluorenketon mit Zinkstaub und Acetylchlorid (siehe vorstehende Abhand-...erhalten und von dem letzten Rest noch anhaftenden Pinakolins mittels alkoh. ...befreit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2157—58. 21/9. [13/8.] Königsberg. Bonn.) WACHTER.

...einrich **Klinger** und **Carl Lonnes**, *Zur Kenntnis des Benzhydroläthers und ...enzpinakoline.* Der von THÖRNER und ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. ...396) beim Schmelzen von Benzpinakon erhaltene Körper $C_{26}H_{20}O$ ist nach den ...ss. der Vff. nicht identisch mit dem LINNEMANN'schen Benzhydroläther, der ...beim Erhitzen von Benzhydrol bildet. Vff. stellten den *Benzhydroläther*, $C_{26}H_{22}O$ ...09°) aus dem Benzhydrol teils durch Erhitzen (Sd.) für sich, teils mit Benzils., mit verd. Schwefels. her, u. zeigte es sich, dafs derselbe zum Unterschiede von THÖRNER und ZINCKE'schen Körper u. a. durch Acetylchlorid nicht in β-Benz-...kolin übergeführt wird.

Dem *α-Benzpinakolin*, $(C_6H_5)_2C$——$C(C_6H_5)_2$ (über O verbunden), kommt entgegen der Annahme DELACRE die einfache Molekulargröfse zu, indem sich der von DELACRE be-...iebene Äther des Benzopinakolinalkohols, $C_{52}H_{42}O$, als ein von Benzpinakolin ...nicht ganz vollständig getrenntes Tetraphenyläthan erwies. Die gleiche Mole-...argröfse kommt dem *β-Benzpinakolin*, $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$, zu, und ist daher ihre ...schiedenheit in dem chemischen Bau begründet. Dafs DELACRE aus dem β-Benz-...akolin durch Zinkäthyl einen Alkohol, $C_{26}H_{22}O$, und aus diesem durch Wasser-...paltung Tetraphenyläthylen erhalten hat, bezweifeln Vff. und nehmen bei diesem ...s. das Auftreten eines letzteren isomeren, sehr ähnlichen KW-stoffes an:

$$(C_6H_5)_3C.COC_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_3C.CH(OH)C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C\text{——}CH(C_6H_5) \text{ (über } C_6H_4 \text{ verbunden)}.$$

Diese Auslegung läfst sich auch auf die Entstehung des symm. Tetraphenyl-...ans aus dem unsymm. β-Benzpinakolin mittels HJ anwenden:

$$(C_6H_5)_3\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \xrightarrow{+H_2} (C_6H_5)_3\cdot C\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O}$$

$$(C_6H_5)_2C\text{——}CH(C_6H_5) \text{ (über } C_6H_4 \text{ verbunden)} \xrightarrow{+H_2} (C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)_2.$$

Die konz. Jodwasserstoffsäure wirkt hier reduzierend u. wasserentziehend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2158—60. 21/9. [13/8.] Königsberg. Bonn.) WACHTER.

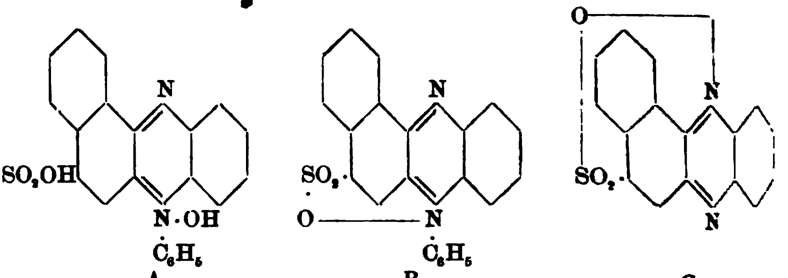
E. Fischer, *Über das Phenyloxyindol und die Nitrosobenzoësäure.* Die früher ...om Vf. als Phenylindoxyl (**95**. I. 1028) beschriebene Verb. (I.) glaubt derselbe

jetzt richtiger als Pr_2-Phenyloxyindol (II.) auffassen zu müssen. In Üb[...] stimmung hiermit wurde bei Oxydation dieses Körpers in alk. Lsg. durch K[...] o-Nitrosobenzoës. erhalten; indessen entsteht gleichzeitig Benzoylanthranils[...] von DÖBNER und MILLER durch Oxydation des Phenylchinolins dargestellt, [...] kann deshalb aus dieser Oxydation kein sicherer Schlufs auf An- oder Abwes[...] von OH am N gezogen werden:

I.	II.
$C_6H_5.C$ ═══ C.OH	$C_6H_5.C$ ═══ C.H
HN ——— C_6H_4	HON ——— C_6H_4

o-Nitrosobenzoësäure, $C_7H_5NO_3$, derbe, nahezu farblose Krystalle, färbt sich >180° dunkel, F. gegen 210° unscharf unter Zers., swl. in Ä., Bzl., ll. in h. Eg., [...] beiden letzten Lsgg. sind grün, ebenso die ammoniakalische analog dem Nitrosob[...] Durch Erhitzen der mit H_2S gesättigten Lsg. in konz. NH_3 im Rohr wird [...] Nitrosos. in Anthranils. übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2062—64. 21./9. [...] I. Univ.-Lab. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Kehrmann und **E. Locher**, *Über die Azoniumverbindungen aus β-Na[...] chinonsulfosäure und Phenyl-o-phenylendiamin.* 1,2-Naphtochinon-4-sulfos. (D[...] M. BÖNIGER, **94**. I. 426), in eben ausreichender Menge W. von 20° gel., mit H_2[...] angesäuert und pro Molekül mit nicht ganz 1 Mol. Phenyl-o-phenylendiaminch[...] hydrat in wss. Lsg. portionsweise unter Schütteln versetzt, liefert eine flockige, [...] stallin werdende, braungelbe Abscheidung, bestehend aus den beiden mögl[...] Azoniumverbb. Der Nd., mit W., dann mit k. A. gewaschen, in h. Eg., 50 ccm [...] 2 g gel., liefert beim Erkalten fast rein Verb. I., die Mutterlauge nach einigem St[...] fast rein Verb. II. Das Filtrat, auf $^1/_3$ konzentriert, ergiebt nochmals II. Die S[...] stanzen werden durch Umkrystallisieren aus 70%ig. Essigs. rein erhalten. — I. [...] $H_{16}N_2SO_4$, Formel A oder B, bräunlichgelbe, glitzernde Krystallkörner, F. 302—[...] swl. in W., l. in verd. A., Essigs., die Lsgg. sind hellgelb mit grüngelber Fluores[...] konz. H_2SO_4 löst fuchsinrot; Spur Anilin färbt die alkoh. Lsg. karminrot (Ph[...] rosindulin). Die Verb. ist sehr reaktionsfähig, giebt mit NH_3 u. Aminen Rosind[...] unter Abspaltung der Sulfogruppe, Alkalien geben Rosindon, Hydroxylamin [...] Phenylhydrazin das Oxim, bezw. Hydrazon des Rosindons. Die Rkk. erfolgen [...] alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. — II. $C_{22}H_{14}N_2SO_3$, Formel C, glänz[...] rotbraune, schief abgeschnittene Prismen, F. >360°, swl. in W., etwas mehr in A., ll. in 70%ig. Essigsäure; die Lsgg. sind rotgelb ohne Fluorescenz, schmeckt in[...] süfs, von konz. H_2SO_4 schmuzig purpurrot gel., die alkoh. Lsg. mit etwas A[...] oder besser Dimethylanilin gekocht, wird prachtvoll violettblau und scheidet kup[...] glänzende Krystalle ab; reagiert wie I., doch etwas schwer unter Bildung violett[...] blauer Verbindung:



A. B. C.

Anschliefsend teilt KEHRMANN mit, dafs er die durch Kondensation von β-Naphtochinon mit Phenyl-o-phenylendiamin entstehende Azoniumverbindung als gut krystallisierendes Fe-Doppelsalz isolierte und durch Überführung dieser Verb. in Rosindulin und Isorosindulin den Zusammenhang dieser Gruppe mit den Azoniumbasen beweisen wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2072—75. 21/9. [6/8.] Univ.-Lab. Genf.) SCHMITZ-DUMONT.

P. Friedländer und **W. H. Kielbasinski**, *Über einige Diaminonaphtalinsulfosäuren (Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate IV).* Vff. wollen untersuchen, inwieweit die Basizität der Naphtylamine durch Eintritt von Sulfogruppen modifiziert wird. — Die 1,2-Naphtylendiamin-4-sulfos. von O. N. WITT und P. GRIESS erhalten Vff. aus Congorot u. Zinn u. HCl, weifse Nädelchen, wl. in W. Diese S. liefert mit salpetriger S. eine Azimidoverb., mit Dioxyweins. eine Chinoxalinverb., sie wird durch Natriumamalgam in 1,2-Naphtylendiamin verwandelt und ist nicht basisch. — Nach dem DRP. 68 232 von DAHL & Co. entsteht durch vorsichtiges Schm. von α-Naphtylamin-4,6-disulfos. bei 180—200° 1,6-Amidonaphtolsulfosäure. Die letztere S. wird nach DRP. 77 157 durch NH_3 in *1,6-Naphtylendiamin-4-monosulfosäure*, Nädelchen, wl. in W., verwandelt. Diese S. bildet ll. Ammonium-, Barium- und Natriumsalze, wird durch Natriumamalgam in 1,6-Amidonaphtol verwandelt und ist, vermutlich durch die in 6-Stellung befindliche Amidogruppe, einbasisch. — Nach dem DRP. 72 665 von KALLE & Co. entsteht beim Nitrieren von 1,5-Naphtalindisulfos. Dinitronaphtalindisulfos., letztere kann in eine Naphtylendiamindisulfos., wl. in W., übergeführt werden. Für die Diamindisulfos. ermitteln Vff. die Konstitution einer *1,6-Naphtylendiamin-4,8-disulfosäure;* denn dieselbe kann einmal über die Tetrazoverb. in eine Dichlordisulfos. und diese in 1,6-Dichlornaphtalin, und andererseits durch Natriumamalgam in 1,6-Naphtylendiamin übergeführt werden. Die 1,6-Naphtylendiamin-4,8-disulfos. ist nicht basisch. — Ebensowenig ist die *1,6-Naphtylendiamin-3,8-disulfosäure*, welche neben der obigen entsteht, basisch. Auch diese S. kann nach SANDMEYER in eine Dichlordisulfos. und letztere in 1,6-Dichlornaphtalin übergeführt werden. — Nach DRP. 70 890 von L. CASSELLA & Co. entsteht aus 1,2-Naphtylaminsulfos. in konz. H_2SO_4 durch 1 Mol. HNO_3 eine Nitroverb., die zu *1,5-Naphtylamin-2-monosulfosäure* reduziert werden kann. Diese S. ist basisch, ihr Chlorhydrat ist wl., ihr Sulfat fast unl. in W., durch verd. SS. wird sie bei höherer Temperatur gespalten unter Bildung von 1,5-Naphtylendiamin, F. 189,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1978—83. 21/7. [6/6.] Wien. Technolog. Gewerbemuseum.) FROMM.

Icilio Guareschi, *Synthesen von Pyridinverbindungen aus Ketonäthern und Cyanessigestern in Gegenwart von Ammoniak und von Aminen.* (Annali Chim. Farm. **24**. 385—93. — C. **96**. I. 601.) ARENDT.

H. Ritthausen, *Vicin, ein Glucosid.* Vf. fand schon früher, dafs die möglichst gereinigten Mutterlaugen von Divicin, das als wl. Körper beim Kochen mit verd. Schwefels. ausfällt, bis zur Sirupdicke konzentriert, süfs schmecken, stark rechts drehen, mit Hefe gären und auch sonst den bekannten Zuckerreagenzien gegenüber sich wie Zucker enthaltende Substanzen verhalten. Indessen gelang es trotz aller Bemühungen früher nicht, die M. zur Krystallisation zu bringen oder hinreichend von Stickstoffverbb. zu befreien. Neuerdings fand Vf. nach Jahre langem Stehen den Sirup erhärtet und mit Krystallen erfüllt vor. Die rund 2% N enthaltende M. wurde durch Kochen mit 97%ig. A. in einen l. Teil B und einen wl. Teil A geschieden. Zu sirupösen MM. eingedickt, schieden die beiden Teile nach Monaten über Schwefels. Krystallrosetten aus. — A. Geschmack süfs; Polarisation einer 16,82% Substanz enthaltenden Lsg. vom D. 1,058 im 100 mm-Rohr bei 24° C. +20,3°, nach 24 Stunden 15,8°; $[\alpha]_D$ = 30,7. 1,5 g gaben nach E. FISCHER's Vorschrift 0,609 g

Osazon, was ungefähr 40% Zucker entspricht. Osazon krystallisierte in schönen, gelben Nadeln; aus A. umkrystallisiert, F. 190°. — B. Geschmack wenig süfs; Polarisation einer 12,46% Substanz enthaltenden Lösung vom D. 1,046 frisch = 15,8°; nach 24 Stunden 13,4° bei 22° C.; $[\alpha]_D$ = 35,6°. 1,7 g lieferten 0,635 g schön krystallisierendes Osazon vom F. 200—203°. Beide Substanzen gärten mit frischer Prefshefe träge, lieferten aber im Destillat hinreichend A. zum Nachweis als Jodoform und Essigäther. Bei 85° schm. beide zu einer dunkel rotbraunen Fl., bei 95° blähten beide auf und bildeten bei 109° eine blasige, schwarzbraune M., aus der W. eine nur wenig gelbgefärbte Substanz auszog. — Vf. verwirft die von Beilstein erfolgte Überweisung des Vicins in die Gruppe der Alkaloide u. hält seine Natur als Glucosid für erwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2108—9. 21/9. [13/8.].) Haefcke.

Ernst Schmidt, *Über das Scopolamin.* Vf. erwidert auf die Angriffe von O. Hesse (vgl. S. 432). Das Drehungsvermögen des Scopolamins erleidet unter der Einw. von Kaliumcarbonat eine wesentliche Abschwächung. Je nach den Bedingungen der Darst. kann man demzufolge aus ein und derselben Scopoliawurzel ein normal drehendes und ein schwach drehendes Scopolamin erhalten. Die Ggw. von i-Scopolamin in käuflichen Scopolaminhydrobromiden ist praktisch ohne Bedeutung, da in der physiologischen Wirkung der Salze beider Scopolamine keine Verschiedenheit zu konstatieren ist. Vf. hält das Atroscin von Hesse für nichts anderes als i-Scopolamin und wird die Identität beider zu erweisen versuchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2009—14. 21/9. [20/7.] Marburg.) Fromm.

C. Liebermann, *Über Derivate des Isonarkotins.* Vf. suchte die bei Synthese von Isonarkotin durch Kondensation von Opians. mit Hydrokotarnin beobachtete Kondensationswirkung von 73%ig. H_2SO_4 (**96**. I. 558) zur Gewinnung neuer Verbb. zu erweitern. Mit primären, sekundären und tertiären Basen an Stelle des Hydrokotarnins, auch mit den ihm nahestehenden Basen n-Methylpiperidin, Kairolin, ψ-Tropin, Hygrin gelang die Rk. nicht. *Hydrohydrastinin*, welchem derselbe Bau wie Hydrokotarnin (ein H durch OCH_3 substituiert) zugeschrieben wird, lieferte ein *neues Alkaloid* bei dieser Kondensation, das indessen von Isonarkotin u. Hydrastin durchaus abweicht. Es wurde noch nicht genauer untersucht. Verss. mit substituierten und entmethylierten Opianss. und Hydrokotarnin gelangen.

Bromisonarkotin, $C_6HBr(OCH_3)_2\left\langle\begin{matrix}O\\ \;\;>O\\ CH\cdot C_{12}H_{14}NO_3\end{matrix}\right.$, aus A. auf vorsichtigen Wasserzusatz gut auskrystallisierend, F. 175°, ll. in A., auf Pt-Blech erhitzt, hinterläfst es viel voluminös aufgeblähte Kohle, Sulfat und Chlorhydrat swl. in k. W., von konz. H_2SO_4 schwach gelb gel. (Isonarkotin purpurfarbig), Pt- und Au-Doppelsalz bilden flockige, gelbe Ndd., wird, durch KOH aus Lsg. gefällt, unl. in überschüss. KOH; durch Zn und HCl wird es zu Isonarkotin, erhalten durch Kondensation von Bromopians., und Hydrokotarnin, mit H_2SO_4 unter Eiskühlung. — *Nitroisonarkotin*, $C_{22}H_{22}(NO_2)NO_7$, gelbe Nadeln, F. 205°, ll. in A., HCl, swl. in W., von konz. H_2SO_4 gelb gel.; erhalten analog der vorigen Verb. aus Nitroopians. — *Methylnorisonarkotin*:

$$C_6H_2(OCH_3)(OH)\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\ \\ CH:C_{12}H_{13}NO_3\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad C_6H_2(OCH_3)OH\left\langle\begin{matrix}CO\\ \;\;>O\\ CH\cdot C_{12}H_{14}NO_3\end{matrix}\right.,$$

aus h. Bzl. in guten Krystallbzl. haltenden Krystallen, $C_{21}H_{21}NO_7 + \frac{1}{2}C_6H_6$, Bzl. wird der Verb. durch Stehen über Paraffin entzogen, durch Erhitzen nicht ohne Zers. der Verb. entfernbar, frisch dargestellt F. 149—151°, frei von Bzl. F. 209° unter Zers., wl. in sd. W., mit schwach alk. Rk., l. in A., von konz. H_2SO_4 purpurrot gel., die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ blau (zeichen der freien Hydroxylgruppe); erhalten

aus nachbeschriebenem Na-Salz durch Zers. mit HCl, Lösen des entstandenen Chlorhydrates in sd. W. und Abscheiden der Base durch die berechnete Menge Soda. Die so als schweres, weifses Pulver ausscheidende Base scheint 1 H_2O zu enthalten, das sehr langsam im Exsikkator entweicht. *Methylnorisonarkotin-Na*, $C_{21}H_{20}NaNO_7$, aus h. Amylalkohol gut krystallisierend, wurde als flockiger Nd. erhalten durch Kondensation von Methylnoropians., wie oben, und Eingiefsen des Lsg. des Kondensationsprod. in Eiswasser in überschüssige Sodalsg., l. in h. W. — $C_{21}H_{21}NO_7$.HCl, kleine, weifse Blättchen, swl. in k. W.; $(C_{21}H_{21}NO_7HCl)_2PtCl_4$, gelber Nd.; Pikrat, Nitrat, Sulfat, swl. in k. W.

Oxybenzylhydrokotarnin, C_6H_5.CH(OH).$C_{12}H_{14}NO_3$, krystallisiert aus A. auf Zusatz von W., F. 240° unter Zers., reagiert schwach alk., von konz. H_2SO_4 schwach gelb gel., Chlorhydrat zerfliefslich, Pt- und Au-Doppelsalz hellgelbe, amorphe Ndd.; erhalten durch Kondensation von Benzaldehyd u. Hydrokotarnin mit H_2SO_4 in der Kälte. Zimmtaldehyd reagiert ähnlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2040—45. 21/9. [27/7.*] Organ. Lab. techn. Hochschule Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

C. Liebermann und **G. Cybulski**, *Nachträgliches zum Cuskhygrin.* Dieser Körper liefert entgegen den früheren Beobachtungen der Vff. (**95**. I. 1030) beträchtliche Mengen Hygrinsäure, wenn 50 g, gel. in 1 l W., mit 230 g CrO_3 + 340 g H_2SO_4 + 1,5 l W. 7 Stdn. am Rückflufskühler gekocht werden. Ausbeute 8—9 g. Das ölige Nebenprod. der Oxydation scheint eine zweite S. zu sein, krystallisiert allmählich, ist sehr hygroskopisch, wurde noch nicht rein erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2050—51. 21/9. [30/7.].) SCHMITZ-DUMONT.

M. Scholtz, *Über Bebirin.* Nach einer Zusammenstellung der Litteratur teilt Vf. folgende eigene Beobachtungen mit. Das *Bebeerinum purum* des Handels, ein braunes Pulver, besteht nur zum kleinsten Teil aus reinem Alkaloid, in der Hauptmenge aus Oxydationsprod. Aus diesem Handelsprod. wird durch fortgesetzte Extraktion mit Ä. das reine, in Ä. swl. Bebirin (Bebeerin alte Bezeichnung) als gelbliches Pulver erhalten, ll. in A., Methylalkohol, Aceton, Chlf., F. 180°; aus der Lsg. in Methylalkohol scheidet es sich bald in einer krystallisierten Modifikation, F. 214°, von gleicher Zus. mit der amorphen $C_{18}H_{21}NO_3$, kleine, glasglänzende, farblose Prismen, wl. in A., Methylalkohol, krystallisiert aus diesen Lsgg. unverändert; ll. in Aceton, Chlf., aus diesen Lsgg. scheidet es sich wieder amorph, F. 180°, ab. Die Lsg. der amorphen Form in A. scheidet nach Zusatz einiger Tropfen Methylalkohol langsam, aber vollständig das Alkaloid in der krystallisierten Form ab. Das krystallisierte, in HCl gel., liefert das Chlorhydrat in kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln, F. 259—260°, krystallisierte Metalldoppelsalze wurden noch nicht erhalten. Mit N_2O_3 reagiert es als tertiäre N-Verb.; Jodmethylat, $C_{18}H_{21}NO_3.CH_3J$, feine, seidenglänzende Nadeln, F. 268—270°. Durch Erhitzen mit HCl im Rohr wird kein CH_3Cl oder C_2H_5Cl abgespalten; die Löslichkeit in NaOH-Lsg., Bildung einer Monoacetylverb. bei Erhitzen der krystallisierten Form in Essigsäureanhydrid auf 40—50°, Krystalle, F. 147—148°, einer Monobenzoylverb. beim Schmelzen mit Benzoësäureanhydrid, F. 139—140°, kennzeichnen ein O als OH; Aldehyd- oder Ketongruppe war nicht nachweisbar; durch Alkali wird das Alkaloid nicht gespalten; es ist äufserst empfindlich gegen Oxydationsmittel; nur durch Einw. von Ferricyankali in alk. Lsg. wurde ein einheitliches Prod. erhalten, gelber Körper, $C_{18}H_{19}NO_4$, verkohlt bei 260°, swl. in A. Bebirin hat $[\alpha]_D$ —298°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2054—58. 21/9. [31/7.] Chem. Inst. Univ. Breslau.) SCHMITZ-DUMONT.

E. Jahns, *Vorkommen von Stachydrin in den Blättern von Citrus vulgaris.* In den Blättern der bitteren Orange, Citrus vulgaris (Folia Aurantii) fand Vf. das von PLANTA und E. SCHULZE (**93**. I. 933) aus den Knollen von Stachys tuberifera er-

haltene Stachydrin. Zur Isolierung wurde der heifs bereitete wss. Auszug der Blätter mit Bleiessig gefällt, das überschüssige Pb durch Na_2HPO_4 entfernt und die auf die Hälfte des Blättergewichtes eingedampfte Fl. nach Zusatz einer reichlichen Menge verd. H_2SO_4 mit Kaliumwismutjodid (nach KRAUT dargestellt) gefällt. Der Nd., feucht mit in W. suspendiertem Ag_2CO_3 bis zum Verschwinden der roten Farbe und der Rk. auf Jodide in der Fl. verrieben, giebt eine wss. Lsg. der Base, aus welcher Ag durch H_2S entfernt wird. Die Jodwismutverb. kann auch durch Kochen mit überschüssigem $BaCO_3$ u. W. zerlegt werden. Ba wird durch H_2SO_4, HJ durch Ag_2CO_3, Ag durch H_2S aus der Fl. entfernt. Die erhaltene Lsg. der freien Base zur Trockne verdampft, in wenig A. gel. und mit Ä. zu beginnender Trübung versetzt, läfst den gröfsten Teil der Base auskrystallisieren. Die Mutterlauge wird von neuem mit Äther versetzt, bis keine Krystallisation mehr erfolgt. Ausbeute 0,1% der Blätter.

Stachydrin, $C_7H_{13}NO_2 + H_2O$, farblose Krystalle, zerfliefslich, neutrale Reaktion, süfslicher Geschmack, wss. Lsg. durch $FeCl_3$ rot, ll. in W., A., swl. in h. Chlf., Ä. Die Krystalle verwittern etwas über H_2SO_4, werden undurchsichtig weifs bei 100° unter Verlust des Krystallwassers. Chlorhydrat, $C_7H_{13}NO_2$, Prismen, luftbeständig, ll. in W., A., die Lsgg. reagieren sauer. Dieses Salz, sowie die freie Base schm., je nach Art des Erhitzens, bei wechselnder Temperatur unter Aufschäumen und Zers. Aurochlorat zeigte durchaus die von SCHULZE angegebenen Eigenschaften, F. unter Zers. 190—210°, aus verd. HCl krystallisiert, rhombische Blättchen, mit W. erhitzt, schm. es gegen 90° ölig; aus W. umkrystallisiert, wird es in Körnern, basisches Salz haltend abgeschieden. Chloroplatinat aus 80%ig. h. A. Nadeln. *Methyläther*, $C_7H_{12}NO_2CH_3$, erhalten durch Sättigen von Stachydrin, gel. in Methylalkohol, mit HCl und Verdunsten der Fl. bei niederer Temperatur über CaO oder NaOH, das resultierende krystalline Chlorhydrat durch Ag_2O zers., liefert den Ester als stark alk. reagierende Fl., dieselbe über H_2SO_4 verdunstet, hinterläfst neutral reagierendes Stachydrin. $C_7H_{12}(CH_3)NO_2.HCl.AuCl_3$, zarte, glänzende Blättchen, schm. unter W. erwärmt ölig, bei 60—70° getrocknet, F. 85°. Stachydrin, mit konz. KOH eingekocht u. bis zum Schmelzen des KOH erhitzt, spaltet Dimethylamin ab. Dem Verhalten nach ist Stachydrin $C_4H_6(N(CH_3)_2)CO_2H$ und vermutlich ein Derivat der Angelikasäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2065—68. 21/9. [3/8.] Göttingen.) SCHMITZ-D.

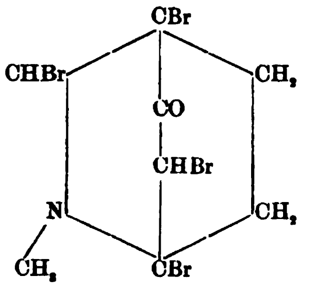
W. Königs und **August Husmann**, *Notiz über die Umlagerung von Cinchonin und Cinchonidin*. Durch die letzte Unters. (**96**. I. 709) ist die mehrfach geäufserte Ansicht, dafs Chinin mit Conchinin, Cinchonin u. Cinchonidin stereoisomer sei, wahrscheinlicher geworden. Eine Umwandlung dieser Alkaloide in Stereoisomere ist bis jetzt nicht gelungen. Gemeinsam mit **Bernhart** u. **Husmann** konnte Vf. aus Cinchonin, welches durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt war, und in welchem kein Cinchonidin nachgewiesen werden konnte, durch Kochen mit amylalkoh. KOH 5% reines Cinchonidin gewinnen. — Bei diesen Rkk. bilden sich Basen, welche in Ä. ll. und wahrscheinlich identisch sind mit Verbb., welche durch achtstündiges Kochen von 0,5 g Cinchonin mit einer Lsg. von 0,5 g Na in 15 ccm Amylalkohol erhalten werden. Das gut kryst. Chlorzinkdoppelsalz dieser Basen hat F. 207°. Auch scheint eine gleiche Verb., F. 206°, zu entstehen, wenn Cinchonidin mit einer Lsg. von Na in Amylalkohol gekocht und die in Ä. gel. Basen in salzsaurer Lsg. mit Chlorzink versetzt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2185—87. 21/9. [15/8.] München. Akademie der Wissenschaften.) HESSE.

W. Königs und **Fritz Wolff**, *Über Reduktionsprodukte der Cinchomeronsäure und Apophyllensäure*. Vff. teilen zunächst die Einzelheiten über die Reduktion von Cinchomerons. zu *Hexahydrocinchomeronsäure* (vgl. **96**. I. 448) mit. Die Trennung der hydrierten von der nichthydrierten S. erfolgte durch Einw. von Na-Nitrit u. HCl

und Zers. des Nitrosamins durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg. desselben. Ausbeute 40%. Das Chlorhydrat der Hexahydrocinchomerons. ist krystallwasserfrei, all. in W., zwl. in k. A. — Golddoppelsalz, $C_7H_{12}NO_4.AuCl_4$, F. 205°, wss. Lsg., scheidet beim Kochen metallisches Gold aus, die mit HCl versetzte Lsg. ist beständiger (vgl. Verhalten des Hydroaurochlorats der Hexahydrochinolins. von BESTHORN, **96.** I. 443). — Ca-Salz, $C_{14}H_{20}N_2O_8Ca + 5H_2O$. Die Hexahydrocinchomeronsäure ist also einbasisch, wird aber zweibasisch beim Übergang in das Nitrosamin. — Während aus dem Reduktionsprod. der Chinolins. (BESTHORN) zwei Nitrosamine erhalten wurden, wurde beim Nitrosieren der Hexahydrocinchomerons. nur ein Nitrosamin, welches in W. ll. ist, gewonnen. Das in w. W. ll. Strychninsalz desselben blieb auch bei mehrfachem Umkrystallisieren inaktiv. Beim Kochen der salzsauren Hexahydrocinchomerons. mit Na und Amylalkohol wird dieselbe nicht verändert, auch nicht beim Erhitzen mit einer Lsg. von Na in A. auf 180—200° (Rohr). — Mit HCl und A. wurde ein öliger Ester erhalten.

Darst. und Reduktion der Apophyllensäure. Diese S. wurde durch Erhitzen eines Gemenges von 10 g trockenem, salzs. Cotarnin mit 25 g PCl_5 u. einigen Tropfen $POCl_3$ auf 160—170°, Abdestillieren des $POCl_3$, Zersetzen des Reaktionsprod. mit Eiswasser und nachherigem Kochen (Entw. von CO_2), Eindampfen der filtrierten, braunen Lsg., Versetzen des harzigen Rückstandes mit 15 g konz. HNO_3 u. 45 ccm W., Eindampfen der noch 1—2 Stdn. gekochten Mischung bis auf $^1/_4$ ihres Volums und Versetzen mit demselben Volum eines Gemisches von A. und Ä. (gleiche Teile) als krystallinische Ausscheidung erhalten. Ausbeute 25—30%. Aus W. umkrystallisiert, zeigt die Apophyllens. den F. 242°. — Das durch Einw. von PCl_5 u. W. auf Cotarnin sich bildende, in Alkalien l. Zwischenprod. konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — Mit Zn und HCl reduziert, liefert die Apophyllens. die *n-Methylhexahydrocinchomeronsäure*, deren Chlorhydrat, $C_8H_{14}NO_4Cl$, den F. 206—207° zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 2187—92. 21/9. [15/8.] München. Akad. d. Wiss.) HESSE.

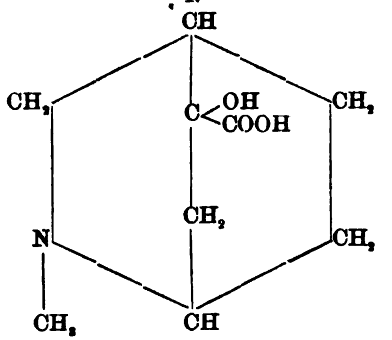
Richard Willstätter, *Über die Einwirkung von Brom auf Tropinon.* VI. Mitteilung. *Tetrabromtropinon*, $C_8H_9Br_4ON$, entsteht durch mehrtägige Einw. von Br auf trockenes HBr-Tropinon, hellgelbe Prismen oder Nadeln aus A., F. 164°, in W. unlösl., wl. in k. A. und k. Eg., ll. in Ä., Bzl., Chlf. und Aceton. — *Tribrompyridin*, $C_5H_2Br_3N$, bildet sich aus Tetrabromtropinon (6 g) durch 10 Minuten langes Erwärmen mit reiner HNO_3 (48 g, D. 1.4) und wird aus h. HNO_3 und dann aus A. umkrystallisiert (Ausbeute 4 g), Nadeln, F. 167 bis 168°, in W., Lg. unlösl., in h. A. ll., in Bzl., Chlf. und h. Eg. sll. — Infolge der Bildung dieses Pyridins ist Vf. geneigt, dem Tetrabromtropinon beistehende Konstitution zuzuschreiben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 2228—30. 21/9. [11/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) v. SODEN.



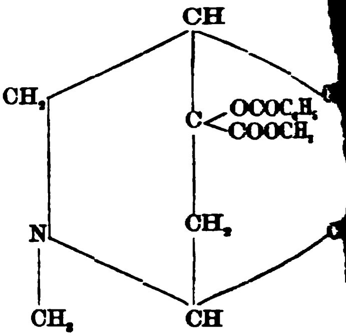
Richard Willstätter, *Über eine Bildung von ψ-Tropigenin.* (Vergl. S. 431.) Zu einer Lsg. von 10 g ψ-Tropin in 1 l $^1/_2$%iger Kalilauge läfst man 1125 g 2%ige Permanganatlsg. unter Rühren und Eiskühlung eintropfen; die Isolierung geschieht wie beim Tropigenin (Seite 301). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 2231. 21/9. [11/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) v. SODEN.

Richard Willstätter, *Über ein Isomeres des Cocaïns.* Fünfte Mitteilung. Aus α-Ecgonin (I.) (S. 301) gelang es, ein Isomeres des Cocaïns (III.), das α-Cocain (II.), darzustellen, welches jedoch keine anästhetische Wirkung zu haben scheint.

I.

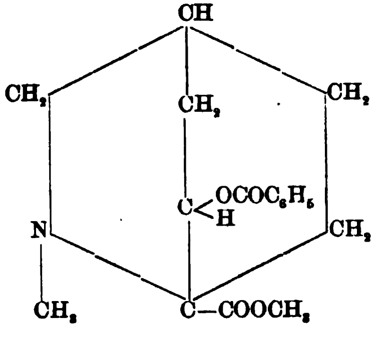


II.



Während die Ecgoninesterjodmethylate mit wss. Alkalien leicht in NH... und p-Methylendihydrobenzoëss. zerfallen, zeigen die Jodmethylate der α-Ec... gruppe eine auffallende Beständigkeit, ein Beweis, daſs die Labilität der ... Körper nur durch die Anordnung der ... stituenten bedingt ist. — Experi... teller Teil. *α-Ecgonin*. $C_9H_{15}NO_3$ ... am besten durch Verseifen seines ... esters (siehe unten) dargestellt; es ... seidenglänzende Blättchen aus W... 1 Mol. H_2O krystallisierend, aus ... durch A. fällbar (mit $^1/_2$ Mol. Krystall... spaltet beim Erwärmen mit PbO_2 ... im Gegensatz zu Ecgonin, CO_2 ab ... im reinen Zustande **nicht** hygros... F. 305° (Zers.), Pt-Salz, F. 223—224°... 4 Mol. Krystallwasser aus W. kryst... ausgefällte Salz hat 5 Mol.), Au-S... 183—184° (1 Mol. Krystallwasser). — *α-Ecgoninmethylester*, $C_{10}H_{17}NO_3$: ... Tropinoncyanhydrin wird in der achtfachen Menge 33%ig. HCl gelöst und ... nach eintägigem Stehen zur Trockne eingedampft. Das Gemenge von α-Ec... chlorhydrat und NH_4Cl wird mit CH_3OH und HCl-Gas esterifiziert (1 St... Rückfluſskühler), das Gemisch nach 24 Stunden eingedampft, der erhaltene, in ... W. gel. Sirup mit K_2CO_3 gesättigt, und durch Ausäthern hieraus der Methyl... gewonnen. Farblose Prismen aus Aceton oder Essigäther, F. 114°, ll. in W. ... Rk.), A., Chlf., Bzl., wl. in Ä. und zwl. in Lg.; Pikrat, F. 189—191°, Pt-Salz... 204° (2 Mol. Krystallwasser). Au-Salz, F. 95—96°. — *α-Ecgoninmethyl... methylat*, $C_{10}H_{17}NO_3.CH_3J$, Nädelchen, aus CH_3OH, F. 201—202°; geht ... stundenlangem Kochen mit wss. Alkalien in *α-Ecgoninjodmethylat*, F. 225° ... über. Au-Salz des α-Ecgoninmethylesterchlormethylats, F. 120°, Au-Salz des ... Ecgoninchlormethylats, F. 212°. — *Benzoyl-α-ecgonin*, $C_9H_{14}NO_3.COC_6H_5$, ... bei zweistündigem Erwärmen von 1 g α-Ecgonin mit 1,5 g Benzoësäureanhydrid ... in k. W., in A. und Ä. unl., krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. W., F. 209° (Zers.). — *Cocaïn*, $C_{17}H_{21}NO_4$, bildet sich durch vierstündiges Erwärmen von α-Ecgonin... ester mit Benzoylchlorid in Benzollsg.; die auf Zusatz von W. erhaltene Chlorh... lsg. des Alkaloids wird mit Ä. ausgeschüttelt, mit Soda alkalisch gemacht und ... milchig sich abscheidende Alkaloid in Ä. aufgenommen, aus dem es sich als ... rasch erstarrendes Öl abscheidet. Die aus Lg. krystallisierte Base bildet lange ... glänzende, bitter schmeckende Krystalle, F. 87—88°, wl. in W., ll. in den ...

III.



organischen Lösungsmitteln; Salze der Base: HCl-Salz, F. 180° (Zers.), HJ-Salz, F. 192° (Zers.), kryst. mit $1^1/_2$ Mol. W.; Pikrat, F. 195°, Au-Salz, F. 222° (Zers.), Pt-Salz, F. 220° (Zers.). — *α-Cocaïnjodmethylat*, $C_{17}H_{21}NO_4.CH_3J$, Blättchen aus W. (mit 1 Mol. Krystallwasser), F. 202°. — *α-Cocäthylin*, $C_{18}H_{23}NO_4$ (= Benzoyl-*α*-ecgoninäthylester), in W. ll., ist, wie auch der in W. swl. *α-Ecgoninäthylester*, ein farbloses Öl; Au-Salz, F. 188°, Pt-Salz, F. 215° (Zers.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2216—27. 21/9. [11/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) v. Soden.

H. Ritthausen, *Über Leucinimid, ein Spaltungsprodukt der Eiweifskörper beim Kochen mit Säuren.* Der Vf. bemerkt zur Mitteilung Cohn's: „Über die Abspaltung eines Pyridinderivates aus Eiweifs durch Kochen mit Salzsäure (Seite 433), dafs dieser Körper identisch ist mit dem Leucinimid, $C_6H_{11}NO$, welches von Bopp, Hesse und Limpricht, Thudichum als Spaltungsprod. beobachtet wurde. Der Vf. erhielt diesen Körper gleichfalls u. erwähnte ihn schon in seiner Schrift: Die Eiweifskörper der Getreidearten, Bonn 1872. — Auf Vf.'s Veranlassung stellte Cohn an einer kleinen Restprobe die thatsächliche Identität des Imids mit dem Pyridinderivat, C_6H_7NO, fest, nur war ersteres noch nicht vollständig rein; l. in konz. Schwefels. ohne Zers.; durch W. wieder gefällt; F. 250°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2109—10. 21/9. [13/8.].) Haefcke.

Physiologische Chemie.

F. Strohmer, *Die Entstehung des Zuckers in der Rübe.* Vf. schildert chronologisch die Entdeckungen, welche zu der Erkenntnis des Wesens der Produktion organischer Stoffe im vegetabilischen Organismus führten, erörtert die Hypothesen über den Verlauf der Synthese des ersten Assimilationsprod. der Pflanze aus CO_2 u. H_2O und kommt sodann auf den Ort des Verlaufes der Synthese und die hierüber angestellten Forschungen. Die schon vor 30 Jahren von H. Schacht aufgestellte Lehre, dafs die Zahl der ausgewachsenen Blätter u. die Dauer ihres Lebens zunächst die Güte der Zuckerrübe bestimmen, ist heute von einer Reihe von Forschern wissenschaftlich einwurfsfrei begründet. Der Zucker wird im Rübenblatt produziert, und zwar zunächst als reduzierender Zucker direkt oder als Umwandlungsprod. der Stärke oder eines anderen Kohlehydrates, um in dieser Form durch die Gefäfse des Blattstieles in die Rübenwurzel geleitet zu werden, wo er dann als Rohrzucker aufgespeichert wird.

Die Kraft, welche die Arbeit der Erzeugung der organischen Substanz leistet, ist das Sonnenlicht. Dahingehende Verss. haben gezeigt, dafs die Zuckerbildung in der Rübe in einem bestimmten Zusammenhange mit der Belichtung derselben durch die Sonne steht, und dafs die Form und Lage der Rübenblätter von Wichtigkeit ist. Vf.'s Verss. über den Einflufs verschiedenfarbigen Lichtes auf die Blätterbildung u. das ganze Wachstum der Rübe ergaben, dafs in den Versuchsreihen, wo das Sonnenlicht weifses u. gelbes Glas passierte, die Blätterbildung eine kräftige, bei Blau und Rot dagegen schwach war. Das geerntete Gesamtgewicht der Wurzel wie jenes der geernteten Trockensubstanz derselben war bei den im gelben Licht gewachsenen Pflanzen nahezu doppelt so grofs, als bei den im blauen oder roten Licht erzogenen. Der Zuckergehalt bei den Rüben des gelben Lichtes betrug 7,4—8,1%, bei denen des roten Lichtes 6,4—7,4%, bei denen des blauen Lichtes 8,0—8,4%. Die Verss. zeigten also, dafs auch bei der Zuckerrübe für die Produktion der Gesamtmenge der organ. Substanz die Strahlen mittlerer Wellenlänge, also das gelbe Licht, das Ausschlaggebende sind, dafs aber dem blauen Lichte, den sogen. chemischen Strahlen, bei der Umwandlung der Assimilationsprodd. in Zucker, also bei der Bildung des letzteren, eine hervorragende Rolle zuzukommen scheint. Die vom Vf. angestellten Feldverss,

zeigten, daſs die Zuckerbildung schon im Jugendstadium des Rübenblattes beginnt, und daſs das Maximum der Zuckerbildung in der Zeit vom Anfang August bis Mitte September stattfindet. Ist der Blattapparat nach dieser Zeit noch intakt, so zeigt sich bei günstiger Wärme und Belichtung auch dann noch eine weitere, nicht unbedeutende Zuckeranhäufung. Von Anfang Juli an ist die Summe von Wassergehalt u. Zuckergehalt in der Rübenwurzel stets konstant, was im Zusammenhang mit der Thatsache, daſs der Zuckergehalt der Gesamtwurzel bis zum Absterben der Blätter eine allmähliche Steigerung erfährt, beweist, daſs der in der Wurzel einmal angesammelte Zucker auch dieser erhalten bleibt. Erst der Erde entnommen und ihres Blätterschmuckes beraubt, braucht die Rübe den in ihr angehäuften Zucker als Atmungsmaterial zur Erhaltung des Lebens der Pflanze u. gleichzeitig zur langsamen Vorbereitung für das Wachstum im zweiten Vegetationsjahre, wobei ein Teil des Zuckers in Nichtzucker umgewandelt wird. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **25**. 589—600. [23/6.] Budapest. Vortrag, geh. auf d. Gen.-Vers. des Centr.-Ver. für Rübenz.-Ind. in d. österr.-ung. Monarchie.) Haefcke.

H. C. Prinsen Geerligs, *Die Zuckerarten des Zuckerrohrs.* Vf. fand bei der Unters. von jungen Internodien unreifen Zuckerrohrs wiederholt, daſs die Rotation des Saftes = 0 oder gar linksdrehend war, während der Saft auſser einigen Prozenten reduzierenden Zuckers noch Saccharose enthielt. Dies veranlaſste ihn, die Unters. auch auf unreifes Rohr auszudehnen. Es gelang, in den Blättern des unreifen Rohres unzweifelhaft neben Saccharose und Dextrose Lävulose nachzuweisen und zu bestimmen. Das Gleiche wurde in noch ungefärbten Internodien erzielt. Es enthielten:

	Sacchar. Prozente	Dextrose Prozente	Lävulose Prozente
Ungefärbte obere Teile, 6 Monate alt	1,02	1,24	1,25
„ „ „ 9 „ „	1,90	1,30	0,70
Gefärbte untere „ 9 „ „	16,50	0,60	0,20.

Das Verhältnis zwischen den drei Zuckerarten, welches in dem ganz jungen Rohr 1 : 1 : 1 war, veränderte sich in den jungen Teilen des noch unreifen, aber schon älteren Rohres in 1 : 2 : 3 u. in den älteren Internodien desselben Rohres in 1 : 3 : 82,5. Beim Reifen sinkt also der Lävulosegehalt und kann im ganz reifen Rohr gänzlich fehlen. (Chem.-Ztg. **20**. 721. 16/9. Tegal. Java.) Haefcke.

Wilhelm Cohnstein u. Hugo Michaelis, *Über die Veränderungen der Chylusfette im Blute.* Auf Veranlassung von H. Munk haben Vff. Verss. über die Einw. von Blut auf Chylusfett angestellt. Da einesteils feststeht, daſs das Fett, welches durch den Chylus in das Blut gelangt, sehr schnell im Blute verschwindet, andererteils wahrscheinlich ist, daſs die Fettkügelchen nicht durch die Blutkapillaren in die Gewebe wandern, war anzunehmen, daſs das Fett im Blute eine chemische Veränderung erleidet. Durch ein Gemenge von Chylus und Fett wurde mehrere Stunden lang Luft geleitet und der Fettgehalt des Gemenges vor und nach der Luftdurchleitung bestimmt. Während der Einw. der Luft nahm der Fettgehalt mehr u. mehr ab, ebenso bei Verwendung durch W. lackfarbig gemachten Blutes, nicht aber bei Verwendung von Serum, oder wenn die Luftdurchleitung unterblieb. Die Menge der gebildeten Kohlens. entsprach nicht der des verschwundenen Fettes, so daſs an eine Verbrennung des Fettes durch das Blut nicht zu denken ist. Auf Milchfett oder Leberthranemulsion wirkte Blut bei Luftdurchleitung nicht ein. Aromatische Ester wurden unter gleichen Umständen nicht verseift. Das Blut besitzt also kraft einer in den roten Blutkörperchen enthaltenen Substanz eine lipolytische Funktion. (Math. natw. Mitt. Berlin **1896**. 345—47. 16/7. [9/7.*].) Siegfried.

Justus Gaule, *Über den Modus der Resorption des Eisens und das Schicksal einiger Eisenverbindungen im Verdauungskanal.* Nach HALL (**96**. I. 970) wird das Carniferrin gebende Eisen resorbiert, und zwar ausschliefslich im Duodenum; derselbe hat zugleich eine Methode beschrieben, durch die das Eisen in den Epithelien des Darmes sichtbar gemacht werden kann. Vf. hat dieses Verf. nachgeprüft u. gefunden, dafs nicht blofs organische Eisenverbb., sondern auch anorganische, wie Fe_2Cl_6, zur Resorption gelangen. Diejenige des Fe_2Cl_6 geschieht, nachdem sich dasselbe mit den organischen Substanzen des Mageninhaltes in eine organische Verb. umgewandelt hat. Die Resorption ging ausschliefslich im Duodenum vor, daher weder im Magen, noch im Dünndarm. Die Aufnahme findet durch die Darmepithelien statt und durch die zentralen Lymphgefäfse der Zotten, also in ähnlicher Weise, wie beim Fett. Zwei Stunden nach dem Einbringen eines Eisenpräparates in den Darm läfst sich bereits in der Milz in den Pulpazellen eine vermehrte Ablagerung des von HALL sogen. „Eisenvorrates b“ nachweisen. Der Vorgang der Eisenresorption ist ein vollkommen normaler und nicht aus einer Störung der normalen Thätigkeit zu erklären. (Dtsch. med. Wchschr. **22**. 289—92. Physiol. Inst. Zürich.) PROSKAUER.

Arthur Irsai, Bernhard Vas und **Géza Gara**, *Über den Einflufs der Schilddrüsenfütterung auf den Stoffwechsel Kropfkranker.* Die Versuche wurden mit den Thyroideatabletten der Firma BORROUGHS, WALLCOME & Co. angestellt. Das Körpergewicht der Versuchsperson verminderte sich, die Harnmenge nahm während der Thyreoideabehandlung zu. Die N-Ausscheidung erschien besonders durch den Harn erhöht. Die Steigerung der N-Ausscheidung gab während dieser Zeit eine negative N-Billanz im Werte von 5,46 g, 5,72 g und 4,84 g N. Der Verlust an N-haltigen Substanzen bildete daher nur einen geringen Teil der Körpergewichtsverminderung, deren gröfserer Teil notwendigerweise durch Einbufse an N-freier Substanz verursacht werden mufste. Die Harnsäureausscheidung war in den beiden Fällen, in denen eine Unters. darauf stattfand, entschieden vermehrt; die Mehrausscheidung fiel gröfstenteils auf die ersten Tage der Behandlung und lieferte in dieser Periode oft sehr bedeutende Werte. Eine sichere Erklärung dafür geben Vff. nicht. Die Ausscheidung von NaCl und P_2O_5 im Harn war gesteigert, jedoch nicht derart, wie sie ROOS und andere, welche auch den Kot untersucht hatten, fanden. (Dtsch. med. Wchschr. **22**. 439—41. Pharmakol. Inst. Univ. Budapest.) PROSKAUER.

M. Mühlmann, *Zur Physiologie der Nebenniere.* Über die chemische Natur der giftigen Substanz in den Nebennieren ist man noch im Unklaren. Die Ansicht, dafs es sich hier um Brenzkatechin handle, ist nicht immer bestätigt worden (BRUNNER, **92**. I. 758). Vf. hat frische Rinder- oder Kälbernebennieren in schwach essigsaurem W. $^1/_2$—1 Stde. erwärmt, den Rückstand der wss. Lsg. mit A. digeriert u. die nach Verjagen des A. aus der Lsg. darin verbleibende M. wieder in W. gel. Diese Lsg. wurde mit verd. Fe_2Cl_6-Lsg. grün; nach Zusatz von Ammoniumtartrat, NaOH oder Na_2CO_3 ging die grüne Färbung je nach der Konzentration bald ins Violette, bald ins Burgunderrote über. Chlorkalklsg. färbte den Auszug bei neutraler Rk. rosa, nach längerem Stehen oder Erwärmen verschwand diese Farbe (Brenzkatechin wird mit Chlorkalk grün, dann schwarz); die wss. Lsg. reduzierte Gold-, Silber- oder Quecksilberlsg., aber nicht Kupferlsg. Nitroprussidnatrium u. NH_3 färbte sie burgunderrot. Auf Zusatz von Sublimat entstand in dem wss. Auszuge bei schwacher Konz. eine rosa, bei stärkerer Konzentration kirschrote Färbung, die sich längere Zeit hielt (Brenzkatechin zeigt diese Rk. nicht). Der wss. Auszug enthält eine Substanz, die in Ä. wl. ist, wogegen Brenzkatechin ll. ist. Diesen Rkk. zufolge kann es sich in dem Auszuge nicht um Brenzkatechin handeln. Kocht man aber die extrahierte Substanz mit Salzs., so läfst sich durch Ä. nun Brenzkatechin mit allen charakteristischen Rkk. ausschütteln. Dies läfst den Schlufs zu, dafs es sich wahrscheinlich um eine Sub-

stanz handelt, die in der Nebenniere an Brenzkatechin gebunden ist u. mittels HCl von demselben getrennt wird. Die Verss. mit Mark- u. Rindensubstanz der Nebenniere lassen als Bildungsstätte des Brenzkatechins die Marksubstanz erkennen. Vf. erörtert die Entstehung derselben in der Nebenniere und führt auf die von ihm aufgestellte Hypothese der Beziehungen zwischen Blutkreislauf u. Brenzkatechinbildung die Erscheinungen der Addison'schen Krankheit zurück. (Dtsch. med. Wchschr. **22**. 409—12. Chem. Lab. Pathol. Inst. Berlin.) Proskauer.

J. **Brandl**, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung, Aufnahme und Ausscheidung von Kupfer.* Verss., bei denen während längerer Fütterungsdauer das täglich ausgeschiedene Cu quantitativ bestimmt wurde, u. aus denen über das weitere Schicksal des Cu Schlüsse gezogen werden konnten, liegen, abgesehen von den Verss. Filehne's (**95**. II. 793; **96**. I. 1205) und denen Ellenberger's und Hofmeister's nicht vor. Vf. hat daher Verss. mit verschiedenen Cu-Präparaten angestellt, bei denen u. a. durch die chemische Analyse festgestellt wurde, wie viel von dem während längerer Zeit aufgenommenen Cu durch Harn und Kot ausgeschieden, wie viel Cu aufgespeichert wird, und wie lange es im Organismus verweilt. Geprüft wurden Kupfernatriumtartrat, Kupferhämol, Leguminkupfer (Kupferalbuminat), Kupferphyllocyanat und $CuSO_4$.

Zur Bestimmung des Cu in den Organen wurde nicht das Fresenius-Babo'sche Verf., das in Übereinstimmung mit den Angaben von Lehmann (**95**. II. 541) sich nicht zur Unters. dieser Art eignet, gewählt, sondern es wurde die Zerstörung dieser Organe durch reine, konz. Schwefels. und rauchende Salpeters. im Kjeldahl'schen Rundkolben herbeigeführt. Kot wurde in Porzellanschalen auf dem Sandbade getrocknet, in Platinschalen verkohlt, die Kohle mit Salzs. ausgezogen und nach dem Trocknen verascht. Harne dampfte Vf. ein, verkohlte dann mittels konz. Schwefels. u. verfuhr wie oben weiter. Die Fällung des Cu geschah aus den eingeengten, heifsen Lsgg. durch H_2S, die Bestimmung als Cu_2S oder $CuSO_4$ in schwefels. Lsg. nach de Haën mittels Jodkalium u. $^1/_{100}$ N.-Natriumthiosulfat; mitunter wurde die von Lehmann angegebene kolorimetrische Methode verwendet.

Aus den Ergebnissen seiner Unterss. und den bisher gewonnenen Erfahrungen Anderer schliefst Vf., dafs längere Aufnahme von Kupfersalzen durch den Mund in nicht brechenerregenden Gaben eine subchronische, wahrscheinlich auch eine chronische Vergiftung herbeiführen kann. Als charakteristische Befunde einer solchen Erkrankung gelten die von Filehne beschriebenen Organveränderungen der Leber und Niere, sowie die grofse Anämie sämtlicher Organe und Gewebe. Derartige, den Menschen betreffende Fälle dürften jedoch nur seltene Vorkommnisse bilden, denn nach den von Lehmann gewonnenen Erfahrungen ist bekannt, dafs in Eiweifsverbb., in Fleisch und Gemüse vorkommendes Cu nur in geringen Mengen oder in starker Verdünnung geniefsbar ist, indem nicht blofs der Geschmack, sondern auch der Nachgeschmack die weitere Aufnahme unmöglich macht, und nach geringen Überschreitungen schon Erbrechen erfolgt. Die Allgemeinwirkung tritt um so rascher u. bedeutender ein, je leichter die Salze zur Resorption gelangen; an der Spitze steht das weinsaure Kupferoxydnatron, ihm folgen das Acetat, Ileat und Stearat. Bei der Einführung von ätzenden Salzen dürfte die Giftwirkung aufserdem noch wesentlich von der Beschaffenheit des Magen- u. Darminhaltes abhängig sein. Als weniger bedenklich können die Kupfereiweifsverbb. angesehen werden, weil von ihnen nur ganz geringe Mengen zur Resorption, und selbst von dem Resorbierten nur geringe Anteile in den allgemeinen Kreislauf gelangen. Die Ausscheidung durch die Epithelien des Darmes und durch den Harn, sowie der Übergang des Cu in den Speichel u. in die Milch (vgl. auch Baum u. Seeliger, **96**. I. 1111) ist nur eine sehr geringe u. zeitweilige, hingegen wird das durch die Pfortader der Leber zugeführte Cu langsam,

aber kontinuierlich durch die Galle ausgeschieden u. nur ab u. zu in beträchtlichen Mengen aufgespeichert. (Arbb. Kais. Ges.-A. **13**. 104—36.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Barbet u. **Jandrier**, *Nachweis und Bestimmung von Nitriten in Wasser.* In 2 ccm des zu untersuchenden W. wird 0,1 g Resorcin gelöst und dann 1 ccm konz. H_2SO_4 über die wss. Lsg. geschichtet. An der Trennungsschicht der beiden Fll. beginnt die Entw. einer Färbung, welche allmählich intensiver wird. Nach 1 Stde. wird die erhaltene Färbung mit derjenigen Färbung verglichen, welche man mit Nitritlsgg. von bekanntem Gehalt erhält. W., welches $^1/_{10000000}$ Natriumnitrit enthält, giebt noch eine charakteristische, rosenrote Färbung. — Man kann sich eine entsprechende Farbenskala durch Anwendung von wss. Lsgg. von Kobaltchlorid darstellen. (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 248—49. 15/9.) HESSE.

Dinkler, *Arsenbestimmung.* Vf. hat die Methode von REINSCH (vgl. CLARK **93**. II. 148) wie folgt abgeändert: Der zu unters. Gegenstand wird fein verteilt mit HCl übergossen u. ein blankes Stück Kupferblech zugegeben. Es wird dann 2 Min. sehr vorsichtig erhitzt, wobei sich die Fl. nicht dunkel färben darf. Nach weiteren fünf Minuten wird aus der gelben, keinesfalls braunen Fl. das Kupferblech herausgenommen u. mit H_2O abgewaschen. Bei Ggw. eines dunklen Beschlages wird das Blech, nach vorsichtigem Trocknen, in Stückchen zerschnitten und in einem engen Röhrchen vorsichtig erhitzt, worauf sich die arsenige S. im k. Teil der Röhre als charakteristisch krystallinisches Sublimat ansetzt. (Pharm. Ztg. **41**. 638. 19/9. Kairo. Mediz. Schule.) v. SODEN.

L. L. de Koninck und **E. Prost**, *Titrimetrische Zinkbestimmung durch Ferrocyankalium.* Anzuwendende Lsgg.: 1. Eine Lsg., welche im Liter 10 g Zn enthält u. annähernd neutral ist. — 2. Eine Lsg. von K_4FeCy_6, welche im Liter 26,990 g Salz enthält. — 3. Als Indikator eine 1%ige Lsg. von krystallisiertem Urannitrat in dest. W. Um die Titerstellung unter denselben Verhältnissen auszuführen, wie die Analyse sie mit sich bringt, ist folgendermafsen zu verfahren: Man bringt schnell in ein Becherglas 20 ccm der Zinklsg., 50 ccm NH_4Cl (200 g im Liter), 2 Tropfen einer 10%ig. Lsg. von krystallisiertem $Na_2SO_3.7H_2O$ u. 10 ccm Salzs. (D. 1,075; 182 g HCl im Liter). In die Mischung giefst man 40 ccm der Ferrocyankaliumlsg., mischt gut und läfst 10—15 Minuten stehen, bis sich der vorher gelatinöse Nd. abgesetzt hat. Man titriert sodann zurück und macht nach jeder Zugabe die Tüpfelprobe. Es darf zum Schlufs nach Zugabe von 1 oder 2 Tropfen Zinkchloridlsg. selbst nach 2 Min. keine bräunliche Färbung mehr eintreten. — Ausführung der Erzanalyse: 2,5 g des bei 100° getrockneten Erzes werden mit Königswasser, bezw. mit rauchender Salzs. (D. 1,2) behandelt, die SiO_2 durch Eindampfen etc. abgeschieden, der Rückstand mit 5 ccm rauchender Salzs. und W. aufgenommen und nach dem Erwärmen ein mäfsig starker Strom H_2S durch die Lsg. geleitet, während man gleichzeitig mehrmals 100 ccm W. hinzufügt, um die Fällung von Cd und Pb zu begünstigen. Zu lange darf auch nicht eingeleitet werden, wenn nicht Zn ausfallen soll. Der gesamte Nd. wird abfiltriert und mit 100 ccm W. ausgewaschen, denen 5 ccm Salzs. zugesetzt sind, und welches mit H_2S gesättigt ist. Man hört damit auf, wenn das mit NH_3 alk. gemachte Filtrat mit Na_2S keinen Nd. mehr giebt. Man kocht auf, um H_2S zu vertreiben, kühlt ab, setzt 10 ccm rauchender Salzs. hinzu und je nach dem Eisengehalt 10—25 ccm gesättigte wss. Bromlsg., um Fe zu oxydieren und die Fällung von Mn zu begünstigen. Unter beständigem Rühren giefst man die Fl. in einen geaichten Halbliterkolben, in welchen vorher 100 ccm NH_3 (D. 0,93) u. 10 ccm einer 20—25%ig. Ammoniumdicarbonatlsg. gegeben sind. Nach dem Erkalten wird

aufgefüllt, durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter abfiltriert. Zu ... des Filtrates giebt man einige Tropfen Natriumsulfit und ganz allmählich ... (D. 1,075) bis zur schwach sauren Rk. (etwa 30 ccm), und darauf 16 ... Salzsäure. In die völlig farblose Fl. läfst man unter Umrühren Ferrocyankalium... fliefsen, und zwar 20—25% mehr, als zur vollständigen Fällung des Zn ... Nachdem man das Gemenge 10—15 Minuten hat stehen lassen, titriert man ... der Titerstellung angegeben, mit $ZnCl_2$ das überschüssige K_4FeCy_6 zurück. ... man die so verbrauchte Zinkmenge (0,001 g in 1 ccm) von der der Ferrocyan... lsg. entsprechenden Menge abzieht und mit 2 multipliziert, erhält man den ... gehalt des Erzes in Zentigrammen. — Bei Bestimmungen, welche gröfste Gen... erheischen, wird man Vergleichsverss. mit einer reinen Zinklsg. anstellen, ... fähr denselben Gehalt hat wie das Erz. Bei fortlaufenden Unterss., die keine ... Genauigkeit erfordern, empfiehlt Vf., die auf 60—70° erwärmte saure Zinklsg. ... mit einer Lsg. von K_4FeCy_6 genauen Gehaltes zu titrieren, bis die Tüpfelprobe ... der Urannitratlsg. eine sehr schwach bräunliche Färbung giebt. (Z. Angew. Ch. ... 564—72. 15/9. [April]. Lüttich. Chem.-anal. Inst. d. Univ.) Hahn...

M. Klar, *Die qualitativen Reaktionen zum Nachweis des Äthylalkohols* ... von dem Vf. mit Rücksicht auf die Ermittelung sehr geringer Mengen C_2H_5OH ... sprochen. Die brauchbarste Methode ist die bekannte Lieben'sche Jodoformrk. ... die Anzahl anderer Verbb., die diese Rk. auch geben (z. B. Aldehyd, Aceton, C_3H... C_4H_9OH, Terpentinöl) immerhin eine beschränkte ist, u. weil diese Körper sich ... die übrigen Rkk. (Esterifizierung, Oxydation etc.) von C_2H_5OH unterscheiden ... Ganz minimale Mengen (0,0005 g) Jodoform erkennt man nach Lustgarten ... dafs man durch Einw. von alk. Resorcinlsg. auf das CHJ_3 einen kirschroten Farb... erzeugt, der durch HCl verschwindet und durch Alkali wieder hervorgebracht ... (Pharm. Ztg. **41**. 629—31. 16/9.) v. Soden.

G. Denigès, *Schnelle, volumetrische Bestimmung des Thiophens im* ... Durch Verb. der Resultate seiner früheren Arbeiten (vgl. **95**. I. 832. 1044; ... 514) kommt Vf. zu der folgenden Bestimmungsmethode: 2 ccm Bzl. werden ... 30 ccm acetonfreiem Methylalkohol vermischt, schnell mit 10 ccm einer Lsg. ... 50 g rotem Quecksilberoxyd, 200 ccm H_2SO_4 und 1000 ccm H_2O versetzt, ... geschüttelt u. nach 24 Stdn. die Verb. $SO_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg-O}{Hg-O}}{>}HgSC_4H_4$ abfiltriert. ... Filtrat werden 21 ccm, welche 1 ccm Bzl. entsprechen, in einem Literkolben ... 350 ccm W., 15 ccm NH_3, 10 ccm Cyankaliumlsg. ($^1/_{10}$-Normal-$AgNO_3$ äquival...) und 5—6 Tropfen einer 20%igen Jodkaliumlsg. versetzt. In die eventuell ... Erhitzen geklärte Fl. wird nun $^1/_{10}$ normale Silbernitratlsg. bis zur bleibenden ... bung gegeben. Bezeichnet n die Anzahl der Kubikzentimeter der $AgNO_3$-Lsg. ... ist die Menge x des in 1 l Bzl. enthaltenen Thiophens:

$$x = (n - 0{,}3 \text{ ccm}) \times 2{,}8 \text{ g}.$$

Wenn das Bzl. mehr als 25 g Thiophen pro Liter enthält, so nimmt man ... Bestimmung nur 1 ccm. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1064—65. 5/9.) Hesse.

K. Dieterich, *Über kritische Temperaturen von Fettsäuren* (vgl. S. 517, ... S. 71, Asbóth, S. 717). Vf. ermittelte die kritischen Temperaturen einer ... Fettss. in einem Gemisch von 75 Tln. 90%ig. A. und 25 Tln. W. unter Anwendung ... von 5 g Substanz und 20 ccm der Fl.; im übrigen wurde nach den Angaben ... Weiss verfahren. Die Fettss. wurden dargestellt durch Verseifen der Öle oder F... mit KOH-Lauge, Fällen mit HCl, sorgfältiges Waschen und Trocknen. In ... stehenden Tabellen sind die Werte der Fettss. mit denen der unverseiften Sub... zusammengestellt:

	Fettsäuren nach K. DIETERICH	Unverseifte Substanz nach K. DIETERICH	Unverseifte Substanz nach WEISS
Reine Materialien.	Grade	Grade	Grade
Adeps suillus	27,5	39 —41,3	39
Kakaoöl	35,5	42 —44	43
Sebum bovinum	31,4	40,6—41,5	42
Sebum ovile	35,3	40,9—43	—
Ol. Amygdalarum gall.	21,6	33,5	—
„ „ D. A. III.	17,2	33,5	—
„ Arachidis	25,3	26	—
„ Cocos	nicht bestimmbar	—	—
„ Cucurbitae	„	25	—
„ Fagi silvestris	„	32,8	—
„ Jecoris Aselli alb.	„	34,4—36	34,2
„ „ „ citrin.	„	28,2	—
„ Nucum Inglandis	„	21,9	—
„ Olivarum prov. OO	„	35,4	34,9
„ „ „ 1.	„	—	—
„ „ viride den.	„	25	—
„ „ album	„	25,4	—
„ Palmarum	27,5	—	—
„ Rapae	41,5	46,7	40
„ Rubi Idaei	23	20	—
Verfälschte Materialien.			
1 Adeps suillus + 1 Prefstalg	31,5	33,6	—
1 „ „ + 1 Rindstalg	28,6	—	—
1 „ „ + 1 Hammeltalg	31,9	—	—
Prefstalg + Cottonöl	30	—	—
„ + Rindstalg	28,5	—	—
Ol. Raparum + 10% Ol. Sesami	38	43,5	—
„ „ + 20% „ „	34,6	43,5	—
„ „ + 10% „ Arachidis	37,8	—	—
„ „ + 20% „ „	34,9	—	—
„ „ + 10% „ Papaveris	37,1	—	—
„ „ + 20% „ „	34,4	—	—
„ „ + 10% „ Lini	37	—	—
„ „ + 20% „ „	33,2	—	—
„ „ + 10% Cottonöl	34,8	44	—
„ „ + 20% „	28,8	44	—

Eine Anzahl war in der Fl. ll., so dafs die kritische Temperatur hiermit nicht bestimmbar. (Pharm. Centr.-H. **37**. 644—46. 24/9. Lab. Chem. Fabr. Helfenberg.)
SCHMITZ-DUMONT.

Karl Windisch, *Über die Bestimmung des Extraktes von Most u. Süfsweinen, Fruchtsäften, Likören, Würze u. Bier.* Vf. unterwirft zunächst die bisher gemachten Verss., aus der beobachteten Dichte einer Extraktlsg. den Extraktgehalt abzuleiten, und die aus diesem Bestreben hervorgegangenen „Extrakttafeln“ für einzelne zuckerhaltige, fl. Nahrungsmittel einer krit. Besprechung Insbesondere wird dabei den von HALENKE u. MÖSLINGER ausgeführten Verss. über Most u. Süfswein Beachtung geschenkt (**95**. II. 511). Was die Genauigkeit des von den Genannten eingeschlagenen Verf. betrifft, so glaubt u. a. Vf., dafs die von ihnen als trocken angesehenen Malzextrakte noch kleine Mengen W. enthielten, u. dafs daher die Extraktwerte ihrer Tabelle für Moste durchaus etwas zu hoch sind. Alsdann sucht Vf. nachzuweisen, dafs die direkt

gefundenen und aus der HALENKE-MÖSLINGER'schen Extrakttafel entnommenen Extraktmengen zwar teilweise gut übereinstimmen, zum Teil aber auch sehr erhebliche Unterschiede zeigen, die zwischen —0,35 und +0,25 g Extrakt in 100 ccm Most schwanken. Die Ursachen der Abweichungen können einmal in der Bestimmung von D. liegen, ein Fehler, der hier am wenigsten in Betracht kommt, da die Bestimmungen pyknometrisch u. mit grofser Sorgfalt von HALENKE u. MÖSLINGER ausgeführt sind. Dann können Versuchsfehler bei der direkten Extraktbest. im Moste gemacht worden sein, u. diese würden schon mehr ins Gewicht fallen. Vf. glaubt, dafs das von den Genannten angewandte Trocknungsverf. sehr unsicher und von mancherlei Zufällen abhängig sei; daneben habe aber auch ohne Zweifel die Verschiedenheit der Zus. der Moste einen Einflufs auf die vergleichenden Bestimmungen von HALENKE und MÖSLINGER ausgeübt. Der Most enthält neben reichlichen Mengen Zucker noch eine grofse Zahl anderer Extraktivstoffe, deren Gewichtsverhältnis von zahlreichen Umständen abhängig ist und innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Noch weit gröfser pflegen die Schwankungen im Verhältnis des Gewichtes des Zuckers zu dem des Gesamtnichtzuckers zu sein. Da nun die DD. der wss. Lsgg. einerseits des Zuckers, andererseits der Nichtzuckerstoffe des Mostes nicht miteinander übereinstimmen, so werden verschiedene Moste mit demselben Extraktgehalt keineswegs immer genau gleiche Dichte haben. Zudem ist der Gehalt der Moste an Dextrose und Lävulose, sowie die Dichte der wss. Lsgg. dieser Zuckerarten noch zu wenig umfangreich und sicher untersucht, als dafs der Einflufs der Schwankungen in dem Verhältnis der beiden Zuckerarten im Moste auf die Dichte desselben zahlenmäfsig festgestellt werden könnte.

Dem Vorschlage von HALENKE und MÖSLINGER, ihre Mostextrakttafel auf Süfsweine zu übertragen, stehen erhebliche Bedenken entgegen. Einmal reicht die Tafel, die erst bei D. 1,0500 (= 13,13 g Extrakt in 100 ccm) beginnt, für solche Weine nicht aus, welche 4—13 g Extrakt in 100 ccm enthalten. Ein Extrapolieren der Tabelle nach abwärts bis zu 4 g Extrakt in 100 ccm würde bei der teilweise geringen Übereinstimmung der Zahlen der Extrakttafel nur wenig sichere Ergebnisse liefern, und die Neubestimmung der fehlenden Werte höchstens annähernd zum Ziele führen, da man hierzu normalen Most mit W. verdünnen müfste, das Verhältnis jedoch des Zuckers zu den Nichtzuckerstoffen des natürlichen Mostes ein ganz anderes sei, als bei den durch Versetzen mit W. erhaltenen verdünnten von gleicher D. Die unter Zugrundelegung der letzteren ermittelten Zahlen können daher nicht genau sein. In zweiter Linie verhindert die Übertragung der Mostextrakttafeln auf Extrakte von Süfsweinen auch noch der Umstand, dafs, während die Moste noch eine einigermafsen gleichbleibende Zus. zeigen, man bei Süfsweinen je nach der Art ihrer Herstellung grofsen Verschiedenheiten in der Zus. begegnet. Süfsweine mit dem gleichen Gesamtgehalte an Extraktstoffen haben nach dem Verjagen des A. und Ersetzen desselben durch W. keineswegs stets genau dieselbe D.; noch viel seltener wird es vorkommen, dafs dies für Moste und Süfsweine von gleichem Gesamtgehalte an Extraktstoffen stattfindet.

Angesichts dieser Sachlage beleuchtet Vf. die Frage, wie sich die Wein untersuchenden Chemiker bisher bei der Bestimmung des Extraktes in Most und Süfsweinen beholfen haben, und kommt zu dem Schlusse, dafs in der Wahl der Tabellen für die indirekte Extraktbestimmung eine sehr grofse Mannigfaltigkeit herrscht, was bei der hohen Bedeutung, welche man der Extraktbestimmung in Süfsweinen beimifst, zu erheblichen Unzuträglichkeiten führen mufs.

In Fruchtsäften scheint man bisher nach Ausweis der Litteratur nur selten den Gesamtextrakt bestimmt zu haben. Für die direkte Trockensubstanzbestimmung von Gelees und Honig gelten alle für Moste und Süfsweine herrschenden Übel-

stände; auch hier wird man sich mit Erfolg der indirekten Extraktbestimmung aus der D. nach ihrer Verdünnung mit bekannten Mengen W. bedienen.

Die für verzuckerte Maische, Bierwürze u. Bier veröffentl. Tafeln kritisiert Vf. dahin, daſs die BALLING'sche Tabelle, wie experim. erwiesen, nicht genau ist, weil die von BALLING zur Berechnung seiner Tabelle ausgeführten Dichtebestimmungen von wss. Rohrzuckerlsgg., als auch die direkten Extraktbestimm. in Bierwürzen nicht fehlerfrei sind. Die der SCHULTZE'schen Extrakttafel zu Grunde liegenden direkten Extraktbestimmungen enthalten einen grundsätzlichen Fehler und sind deshalb die Zahlen dieser Tafel erheblich gröſser, als die aller anderen Tafeln. Auch die Extrakttabelle von ELION ist nach RIIBER's Unterss. (**90.** I. 887) nicht fehlerfrei; die Zahlen derselben liegen zu niedrig. Wenn eine Extrakttafel den Zusammenhang zwischen dem Extraktgehalte und D. von Bierwürze (oder vielmehr einer bestimmten Bierwürze) ganz genau zum Ausdruck brächte, so würde sie den Extraktgehalt des fertigen Bieres doch sicher nicht genau, sondern höchstens annähernd angeben.

Da es feststeht, daſs, selbst unter Voraussetzung, es sei eine auf Grund einwandsfreier Verss. aufgestellte Tabelle vorhanden, die indirekte Extraktbestimmung doch nur als ein „konventionelles" Verf. angesehen werden muſs, von dem man weiſs, daſs es im allgemeinen nicht „absolut" richtige, sondern nur „relativ" richtige Ergebnisse liefert, macht Vf. den Vorschlag zu einer neuen „konventionellen" Extrakttafel für alle im vorsteh. behandelten Nahrungsmittel etc. überzugehen. Eine solche muſs hauptsächlich zwei Anforderungen gerecht werden, 1. sie muſs den thatsächlichen Verhältnissen möglichst nahe entsprechen, d. h. die Beziehungen zwischen D. und dem Extraktgehalte der zu untersuchenden Fl. müssen in der Tafel möglichst annähernd zum Ausdruck gelangen; dieser Anforderung genügen die zur Zeit gebräuchlichen Tabellen, wenigstens teilweise, und 2. die Grundlagen der Extrakttafel müssen möglichst sicher sein; insbesondere muſs es möglich sein, dieselbe jederzeit genau und ohne allzu groſsen Aufwand an Zeit und Mühe prüfen und kontrollieren zu können. Diesen Anforderungen entspricht in durchaus befriedigender Weise eine genaue u. richtige Rohrzuckertafel. Von den bisher aufgestellten Rohrzuckertabellen verdient die von der Kais. Normal-Aichungs-Kommission aufgestellte den Vorzug, schon deshalb, weil sie in Zukunft die amtliche Zuckertafel des deutschen Reiches sein wird, nach welcher seitens der gen. Kommission die Saccharometer geaicht werden. Von der auf Grund der GERLACH'schen Verss. von SCHEIBLER aufgestellten Tafel unterscheidet sich die neue Tabelle der Normal-Aichungs-Kommission bei Zuckerprozenten, die bis 70% reichen, erst in der vierten Dezimale. Vf. vergleicht diese neue Extrakttafel mit den bisher gebräuchlichen: 1. bei Most- und Süſsweinen mit der HAGER'schen u. der HALENKE-MÖSLINGER'schen, wobei bedeutende Abweichungen konstatiert werden. Die neue Rohrzuckertafel giebt überraschend genau den wirklichen Extraktgehalt der Moste an, und diese Thatsache ist die Veranlassung, daſs ihre Anwendung in der amtlichen, vom Bundesrate erlassenen „Anweisung zur chemischen Unters. des Weines" für die indirekte Bestimmung des Extraktgehaltes von Weinen mit mehr als 4 g Extrakt in 100 ccm vorgeschrieben worden ist (Tafel II. der Anweisung). — 2. Für die Liköre u. Fruchtsäfte ist die neue Tabelle ebenfalls geeignet; das gleiche begründet Vf. für Honig u. Fruchtgelees, für Rübenzuckermelassen, für die aus Rohrzucker hergestellten Speisesirupe, Invertzucker- u. Stärkezuckersirupe. — 3. Bei Bierwürzen und Bier kommt neben der BALLING'schen die SCHULTZE-OSTERMANN'sche und die ELION'sche Tabelle in Betracht. Die Werte der SCHULTZE-OSTERMANN'schen Tafel liegen zu hoch, die der ELION'schen zu niedrig; nimmt man aber das arithmetische Mittel der Werte beider, so erhält man Mittelwerte, die den Zahlen der neuen Tafel nahezu gleich sind. Die Zahlen der BALLING'schen Tabelle und der neuen Tafel lassen sich unmittelbar nicht vergleichen, da die DD. für verschiedene Temperaturen gelten. Rechnet man die Zahlen der ersteren auf 15° C. um, so er-

hält man, wie Vf. an einem Auszuge der BALLING'schen Tabellen nachweist, Werte für die Extraktgehalte, die von den nach der neuen Tabelle berechneten nicht sehr bedeutend abweichen. Der Ersatz jener durch diese kann sich daher in einfachster Weise vollziehen. Für den praktischen Brauer und den Brauereichemiker, die sich stets der Extraktspindel (des Saccharometers) bedienen, wird sich kaum ein Unterschied bemerkbar machen; er wird in Zukunft nur die neue Spindel bei 15° einsenken. Vf. hat die neue amtliche Tafel der Normal-Aichungs-Kommission in eine solche Form gebracht, dafs sie seitens der Nahrungsmittelchemiker für die oben genannten Nahrungsmittel etc. ohne jede Umrechnung benutzt werden kann. (Arbb. Kais. Ges.-A. **13**. 77—103.) PROSKAUER.

Patente.

H. Bower, Philadelphia, *Darstellung von Cyanverbindungen aus lösliche Ferrocyan- und Schwefelcyanverbindungen enthaltenden Flüssigkeiten.* Fll., die, wie z. B. die Gaswässer, gel. Ferrocyan- u. Schwefelcyanverbb. enthalten, werden mit Kupferchlorür versetzt, so dafs Ferrocyankupfer u. Schwefelcyankupfer sich unl. ausscheiden. Behandelt man hierauf diesen Nd. mit metallischem Eisen, so gewinnt man neben unl. Ferrocyaneisen eine Lsg. von Schwefelcyaneisen. (Patentbl. **17**. 563. DRP. 88052. 24/12. 95.)

Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz, *Darstellung von Acetophenonphenetidid.* Acetophenon und p-Phenetidin werden im Verhältnis ihrer Molekulargewichte am Rückflufskühler für sich oder mit W. entziehenden Mitteln erhitzt:

$$C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2} + C_6H_5COCH_3 = H_2O + C_6H_4<^{OC_2H_5}_{N=C<^{CH_3}_{C_6H_5}}.$$

Das Acetophenonphenetidid ist eine in schönen citronengelben Nadeln krystallisierende Verb. mit dem F. 88°, ll. in h. A., Ä. und Eg., dagegen unl. in W. Es soll als antithermisches Mittel in der Pharmazie Verwendung finden. (Patentbl. **17**. 562. DRP. 87897. 28/4. 95.)

A. C. Jensen, Frankfurt a. M., *Darstellung von Chloralacetophenonoxim.* Chloral u. Acetophenonoxim werden in molekularen Mengen unter Innehaltung einer niederen Temperatur und am besten in Ggw. eines geeigneten Verdünnungsmittels (Bzl.) zusammengebracht. Das Chloralacetophenonoxim:

$$^{C_6H_5}_{CH_3}>C=NOCHOHCCl_3$$

bildet, aus Bzl. krystallisiert, grofse, farblose, harte Prismen, welche bei 81° schm., in A. und Ä. leicht, in Bzl. und Petroläther etwas schwerer l. sind. Durch SS. und noch leichter durch Alkalien wird es wieder in seine Bestandteile zerlegt. Es vereinigt in sich eine muskelerschlaffende und schlafmachende Wirkung, ohne die unangenehmen Nebenwirkungen des Acetophenons und Chloralhydrats (z. B. auf den Magen) zu besitzen, und soll daher bei den die willkürlichen Muskeln ergreifenden Krampfzuständen der Eklampsie, Epilepsie und des Tetanus als Spezifikum Anwendung finden. Entsprechend der Verschiedenheit in der Konstitution unterscheidet es sich auch wesentlich in physiologischer Hinsicht von dem von KOENIGS und WAGSTAFFE, bezw. WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 556 u. 911) beschriebenen isomeren Oxim, welchem folgende Zus. zukommt:

$$C_6H_5-\underset{\parallel}{C}-CH_2CHOHCCl_3$$
$$NOH.$$

(Patentbl. **17**. 563. DRP. 87932. 2/8. 95.)

Schlufs der Redaktion: den 6. Okt. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 18. 28. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Spring, *Über die Durchsichtigkeit der Lösungen farbloser Salze.* Im Anschlufs an seine Studien über die Farbe der Alkohole (S. 75) hat Vf. den Einflufs untersucht, welchen gelöste Salze auf die Farbe und das Lichtabsorptionsvermögen des Wassers ausüben. Es wurden zu diesem Zwecke wss. Legg. von LiCl, KCl, KBr, KNO_3, $NaNO_3$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ hergestellt und durch Zusatz des Sulfids des in dem betreffenden Salze enthaltenen Metalles von metallischen Verunreinigungen befreit, worauf nach Beseitigung des Schwefelwasserstoffs umkrystallisiert wurde. Die reinen Prodd. gaben jedoch keine absolut klaren Legg. Es war stets eine leichte Trübung vorhanden, welche zwar nicht durch Filtrieren durch Papier, wohl aber mit Tierkohle vollkommen beseitigt werden konnte. Die Unters. der so hergestellten Salzlsgg. wurde nun unter besonderen — hier nicht anzuführenden — Vorsichtsmafsregeln in den vom Vf. für ähnliche Zwecke schon früher benutzten 26 m langen Röhren vorgenommen. Die spektralanalytische Unters. lieferte bei keiner der Salzlsgg. ein anderes Spektrum, als bei reinem Wasser. Dieses Resultat zeigt also, dafs die genannten Salze thatsächlich ungefärbt sind. Die Konzentration spielt hierbei keine Rolle. Man kann daraus schliefsen, dafs die Nuancenunterschiede, welche häufig in Meerwasser von hohem Salzgehalt beobachtet wurden, nicht durch die im W. gel. Salze der Alkali- oder Erdalkalimetalle verursacht werden, sondern dafs die Vertiefung der dem reinen Wasser eigenen Nuance auf anderen Ursachen beruht.

Sehr interessant sind die Ergebnisse, welche beim Studium der Durchsichtigkeit der Salzlsgg. erzielt wurden. Die experimentelle Anordnung der Verss. zur Messung der durch die verschiedenen Legg. bewirkten Lichtabsorption geschah, wie S. 75 beschrieben, nach der Methode der absorbierenden Glasplatten, d. h. man beobachtet neben der 26 m langen Versuchsröhre eine ebenso lange Vergleichsröhre mit reinem W. und bestimmt, wie viele Absorptionsplatten man zwischen das Rohr mit W. und das Auge bringen mufs, um bei beiden Röhren die gleiche Lichtempfindung hervorzurufen. Es gilt nämlich die Gleichung:

$$I_2 = I_1 e^{a(n_1 - n_2)},$$

wenn I_2 die Intensität des Lichtes nach dem Durchgang durch die Salzlsg., I_1 die Intensität nach dem Durchgang durch das Wasser, a die durch eine Platte erzeugte Absorption (durch Photometer bestimmt) und $n_1 - n_2$ die Differenz der vor beiden Röhren befindlichen Platten bezeichnet. Bei diesen Verss. soll die Stärke der Lichtquelle stets gleich sein, weil es den Anschein hat, als ob die Einwirkung des Lichtes die Salzlsg. undurchsichtiger machte. Es wurde nun beobachtet, dafs die Durchsichtigkeit der Salzlsgg. nicht nur von der Natur des aufgelösten Salzes, sondern auch vom Gehalt der Lsg. abhängt; sie nimmt zu, wenn die Konzentration abnimmt, aber nicht proportional dieser Abnahme. Vf. setzt diese Erscheinung in Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit, welche ebenfalls von der Konzentration in demselben Sinne abhängt; sie nimmt langsamer ab als jene. Führt man nun, der modernen elektrochemischen Theorie folgend, die Leitfähigkeit der Elektrolyte auf deren Ioni-

sation zurück, so liegt der Gedanke nahe, dafs die Absorption des Lichtes in einem Elektrolyten ebenfalls hauptsächlich von der Ggw. freier Ionen abhängig sei, dafs das Mafs der Durchlässigkeit in Beziehung stünde zum Dissociationsgrade des gel. Salzes, dafs erstere desto geringer sein müfste, je gröfser die Leitfähigkeit wäre. Die Durchsichtigkeit der hervorragend guten Leiter erster Klasse, der Metalle etc. ist sehr gering, während die schlechteren Leiter zweiter Klasse mehr oder weniger grofse Durchsichtigkeit zeigen.

Da, wie es scheint, die Einw. des Lichtes (s. o.) die Durchsichtigkeit der Salzlsgg. zu schwächen scheint, so müfste man daraus schliefsen, dafs das Licht die Ionisation fördert. (Z. Anorg. Ch. **13**. 19—28. 28/9. [5/7.] Lüttich. Inst. de chim. gén.) Meyer.

F. Krafft und **H. Weilandt**, *Sublimationstemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichtes.* Vff. setzen ihre Mitteilungen über die „eigentliche Vakuumdestillation" (S. 8) durch Angaben über die Flüchtigkeit aromat. u. heterocyklischer Verbb. fort. Wie vorauszusehen, schm. zahlreiche hochschm. Vertreter dieser Verbb. im Vakuum nicht mehr, sondern sublimieren unmittelbar. Es sublimierten: *Anthracen* (K. 351°) bei 103—104°, *Alizarin* bei 153°, *Phenanthren* bei 95—96°, *Chrysen* bei 169°. *Reten*, F. 98,5°, zeigte K. 135°. *Salicylsäure* sublimierte unzers. bei 75—76°, *Pyrogallol* bei 105—106°, *Champhersäure* (ohne Wasserabspaltung) bei 163—164°. Das Verf. ist mithin auch für O-haltige Benzolderivate anwendbar. *Caffeïn* sublimierte, im Bade Wood'scher Legierung von 170—200°, bei 116°, *Theobromin* bei 156°, *Antipyrin* zeigte K. 141—142°, *Codeïn* K. 179°. Also auch bei heterocyklischen Verbb. bewährt sich die eigentliche Vakuumdestillation und ist für Alkaloide vielleicht besonders wertvoll in der analytischen Praxis, zumal die langsame Sublimation, bei der normale, rapide Verdampfung infolge der Zers. der reinen oder unreinen Substanz nicht mehr eintreten kann. Käufliches *Chinin* sublimiert schon bei einer Badtemperatur von 170—180°, erhitzt man jedoch die Wood'sche Legierung rasch höher, so schm. das Chinin und sd. bei 210°, worauf jedoch Zerss. und Verschlechterung des Druckes eintreten. In einem Bade von 275—280° sublimiert *Morphin* im Vakuum des Kathodenlichtes bei 191—193°, *Indigo*, nur im reinen Zustande, bei 156—158°, *Harnstoff* bei 125°, *Thioharnstoff* in kleinen Mengen (Badtemperatur 150—160°) bei 98—99°, während sich *Harnsäure* selbst bei einer Badtemperatur von 400° nicht verflüchtigte. — Die guten Erfahrungen, die Vff. früher (l. c.) mit der v. Babo'schen Wasserquecksilberluftpumpe gemacht haben, werden bestätigt. Selbst bei dem Auspumpen eines Raumes für die Destillation oder „Sublimation" liefs der v. Babo'sche App. oberhalb einer Flüchtigkeitsgrenze (70—80°) nie im Stich; bei Einschaltung von Absorptionsgefäfsen war der App. auch noch weiter abwärts benutzbar. Gröfsere Vorteile zeigte noch das ältere v. Babo'sche Modell, das Vff. zugleich mit einer kleinen Abänderung eingehend erläutern. (Bezugsquelle: C. Desaga, Heidelberg.) Wie leistungsfähig der App. ist, zeigt folgender Vers.: Ein nicht getrockneter l-Kolben war nach $^1/_2$ Stde. bis zur verschwindenden Ablesbarkeit des Hg-Manometers evakuiert, nach 50—60 Min. zeigte sich reines Kathodenlicht, und nach einigen Stunden war auch dieses wieder verschwunden, also ein möglichst vollkommenes Vakuum erreicht. 50 Stdn. fiel das Hg ununterbrochen in der dünnen Sprengelröhre. Die Pumpe ist sonach eine der besten, auch z. B. zum Auspumpen von Exsikkatoren etc. sehr geeignet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2240—45. 21/9. [15/8.] Heidelberg. Prof. Krafft's Lab) Hefelmann.

W. Spring und **L. Romanoff**, *Über die Löslichkeit von Blei und Wismut in Zink. Nachweis einer kritischen Temperatur.* Die Analogie zwischen Lsgg. und Legierungen ist eine sehr weitgehende. Vff. nehmen sich vor, zu prüfen, ob, wie für die nicht mischbaren Fll., so auch für die beim Schmelzen nicht mischbaren Metalle eine Temperatur besteht, oberhalb derer die Mischung in jedem Verhältnis besteht

und unbeschränkt fortdauern kann. Zum Studium dieser Frage wurden die Erscheinungen beobachtet, welche beim Lösen von Blei oder Wismut in Zink auftreten. Die Versuchsanordnung war folgende: Es wurden mittels geknetetem, plastischem Thon und Graphit Tiegel hergestellt mit einer Höhlung von 7 cm Tiefe und 2,5 cm Durchmesser. 3 cm vom Boden war seitlich ein Loch gebohrt, welches durch Thonpfropf verschlossen war. Das dichtere Metall (Blei oder Wismut) wurde dann in den Tiegel bis über die Höhe der seitlichen Öffnung eingegossen, das Zink darüber gebracht und das Ganze zur Abhaltung der Luft mit Kochsalz(Jodkalium) oder Kohlepulver bedeckt. Der Tiegel wurde darauf in einen Seeger'schen Gasofen gestellt und zwei Stunden auf die beabsichtigte Temperatur erhitzt. Die Messung der Temperaturen wurde von vornherein für verschiedene Stellungen des Gaszufuhrhahnes mit empfindlichem Regulator durchgeführt, so daß man dem Hahn, dessen Stellung sich mittels einer Nadel auf einer Kreisskala markierte, nur die vorher ausprobierte Stellung zu geben brauchte, um Konstanz der gewünschten Temperatur zu erzielen. Die Messung der Temperaturen unter 500° wurde im Inneren des Ofens mittels eines Quecksilberthermometers mit komprimiertem Stickstoff ausgeführt, die der höheren Temperaturen fand nach der kalorimetrischen Methode statt, indem man eine auf die Ofentemperatur erhitzte Platinkugel in ein Kalorimeter fallen ließ und die Erwärmung desselben feststellte. Die Metallschmelze wurde jede halbe Stunde umgerührt. Das Metall der oberen Schicht wurde mit einem Löffel abgeschöpft, worauf man den seitlichen Pfropf entfernte, die obere Schicht ganz ablaufen ließ u. dann aus der so freigelegten unteren Schicht eine weitere Probe abschöpfte. Beide Proben wurden analysiert.

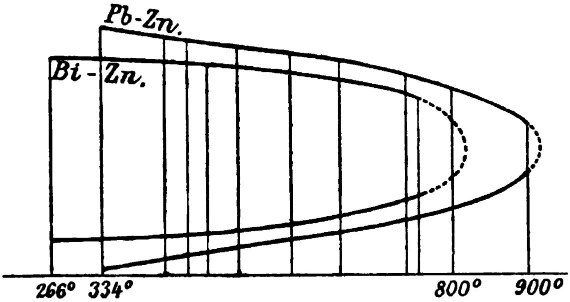


Fig. 84.

Resultate: Die folgende Tabelle giebt die prozentische Zus., wie sie für die untere und die obere Schicht der beiden Paare: Wismut-Zink u. Blei-Zink bei verschiedenen Temperaturen gefunden wurde. Die untere Schicht zeigt also die Lös-

Nr.	Temperatur	Paar Wismut-Zink				Paar Blei-Zink			
		Untere Schicht		Obere Schicht		Untere Schicht		Obere Schicht	
		Proz. Bi	Proz. Zn	Proz. Bi	Proz. Zn	Proz. Pb	Proz. Zn	Proz. Pb	Proz. Zn
1	266	86,0	14,0	—	—	—	—	—	—
2	334	—	—	—	—	98,8	1,2	—	—
3	419	—	—	3,0	97,0	—	—	1,5	98,5
4	450	—	—	—	—	92,0	8,0	—	—
5	475	84,0	16,0	5,0	95,0	91,0	9,0	2,0	98,0
6	514	—	—	—	—	89,0	11,0	3,0	97,0
7	584	80,0	20,0	10,0	90,0	86,0	14,0	5,0	95,0
8	650	77,0	23,0	15,0	85,0	83,0	17,0	7,0	93,0
9	740	—	—	—	—	79,0	21,0	10,0	90,0
10	750	70,0	30,0	27,0	73,0	—	—	—	—
11	800	—	—	—	—	75,0	25,0	14,0	86,0
12	900	—	—	—	—	59,0	41,0	25,5	74,5

lichkeit von Wismut und Blei in Zink und die obere Schicht die Löslichkeit von Zink in Wismut und Blei.

Trägt man diese Resultate graphisch auf, indem man die Temperaturen als Abscissen und die Bestandteile der nämlichen Schicht als Ordinaten nimmt, so hat man für jede Temperatur zwei Punkte, von denen der eine z. B. der Löslichkeit des Wismuts in Zink, der andere der Löslichkeit des Zinks in Wismut entspricht. Die Kurve (Fig. 84) giebt die Zus. der unteren Schicht der beiden Paare wieder. Die punktierten Teile, welche den Verlauf oberhalb der Versuchstemperaturen bezeichnen, zeigen, dafs die Bogen zusammentreffen. Dieser Vereinigungspunkt bedeutet gleiche Zus. beider Lsgg., also Mischbarkeit der Metalle in allen Verhältnissen. Für Wismut-Zink konnte bei 850° der Beweis der vollkommenen Mischbarkeit analytisch erbracht werden. Die Kurven zeigen die vollkommenste Analogie mit den von Alexejeff für die nicht mischbaren Fll. abgeleiteten. (Z. Anorg. Ch. **13**. 29—35. 28/9. [20/6.] Lüttich. Inst. de chim. gén.) Meyer.

J. W. **Retgers**, *Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. XII.* Für die *Isomorphie des Berylliums mit den Metallen der Zinkgruppe* läfst sich nur anführen, dafs Phenakit, Be_2SiO_4, und Willemit, Zn_2SiO_4, derselben Abteilung des hexagonalen Systems angehören und grofse Winkelähnlichkeit aufweisen. Indessen spricht gegen eine Isomorphie, dafs der Phenakit immer völlig frei von Eisen u. anderen Metallen der Magnesiumgruppe auftritt. Auch ist das Molekularvolum von ZnO u. BeO sehr verschieden. Im Helvin ist das Verhältnis Mn + Fe + Zn : Be konstant 1 : 1, so dafs hier Beryllium mit den drei anderen Metallen nicht als isomorph gemischt aufgefafst werden kann. Auch im Trimerit $BeMnSiO_4$ sind Beryllium und Mangan nicht isomorph gemischt, sondern miteinander verbunden. Von künstlichen Salzen ist nur das Doppelsalz $BeSO_4.K_2SO_4.2H_2O$ möglicherweise isomorph mit den analogen Doppelsalzen der Magnesiumreihe, doch ist hier die Isomorphie noch nicht genügend sicher gestellt. Experimentell wurde von dem Vf. gezeigt, dafs Berylliumsulfat mit den Sulfaten des Kupfers, Nickels, Eisens und Mangans sich keineswegs mischt, und dafs die gegenteiligen Angaben von Klatzo falsch sind.

Die Ätzfiguren sind ein wichtiges Hilfsmittel zur Erkennung der Isomorphie, indem bei echter Isomorphie Gleichheit der Ätzfiguren zu erkennen ist, während der umgekehrte Schlufs, dafs Gleichheit der Ätzfiguren Isomorphie beweise, falsch wäre. Mit der Bedeutung der Ätzfiguren zur Entscheidung der Isomorphie hängt auch zusammen, dafs für Isomorphie nicht nur die Zugehörigkeit zu demselben Krystallsystem erforderlich ist, sondern auch die Zugehörigkeit zu der gleichen Symmetrieabteilung von den 32 Abteilungen. Die Bedeutung der Ätzmethode wird mehrfach an den wichtigen Unterss. von Herrmann Traube gezeigt. Auch bezüglich der anomalen Mischungen wird auf Versuche von Herrmann Traube über die Mischbarkeit von Zinns. u. Titans. mit Sesquioxyden hingewiesen. Von Bedeutung sind auch die Beobachtungen von Vater über die Aufnahme von Farbstoffen durch Calciumcarbonat nicht nur während der Krystallisation, sondern auch von Seiten der fertig gebildeten Krystalle. Der Vf. nimmt eine weitgehende Permeabilität der Krystalle für gewisse fremde Stoffe an, die keine chemische Ähnlichkeit mit der Substanz des Krystalls besitzen, doch findet auch hier eine gewisse Auswahl statt, indem der Krystall nicht alle fremden Stoffe zu absorbieren vermag, sondern vielleicht nur solche, die eine grofse Neigung zu gegenseitiger krystallographischer Orientierung mit der Substanz des Krystalls besitzen, wie z. B. Titans. mit Eisenoxyd. (Z. Physik. Chem. **20**. 482—546. 11/9.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

F. **Mylius**, F. **Foerster** und G. **Schoene**, *Untersuchungen über den Stahl. I. Das Carbid des geglühten Stahles.* Vff. haben sich die Beantwortung folgender

beiden Fragen zur Aufgabe gemacht. 1. Aus welchen Bestandteilen ist der normale (nur aus Eisen und Kohlenstoff bestehende) Stahl zusammengesetzt? 2. Ist der kohlenstoffhaltige Bestandteil desselben eine einheitliche chemische Verb. oder nicht? — A. Extraktion des Stahles durch Elektrolyse. Das Verf., das Eisen als Anode in ein Bad von Zinksulfat einzuhängen u. so das Carbid zu isolieren, wurde wieder aufgegeben, obwohl man auf diese Weise nach vollständiger Lsg. des Eisens ein krystallisiertes Carbid mit 7—9$^0/_0$ C erhält. Es war aber nicht sicher, ob dem gewonnenen Produkt nicht freier Kohlenstoff, entstanden durch partielle, Elektrolyse des Carbids, beigemengt war. — B. Extraktion des Stahles durch verdünnte S. Zu den Versuchen dient, wie auch zu den unter A angedeuteten ein geglühter Werkzeugstahl von 1,3$^0/_0$ C, welcher in prismatische Stücke zerschnitten u. mit verd. SS. (zweifach oder einfach Normalschwefel- oder Salzs. unter Luftabschlufs bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen wurde, bis die Wasserstoffentwicklung aufhörte. Der mit W., A. und Ä. ausgewaschene und im Wasserstoffstrom bei 120° getrocknete Rückstand betrug 14,5—16,8$^0/_0$ des angewandten Stahles und enthielt 6,5—7,2$^0/_0$ C. neben Verunreinigungen von Mn, Si, Cu, H_2O u. O. Dieses Material war ebenfalls nicht einwandsfrei, weil beim Zerreiben, Auswaschen etc. die Luft nicht vollständig abgeschlossen werden konnte. Dementsprechend hinterliefs dieses Carbid beim Lösen in h. HCl einen geringen kohligen Rest. Nimmt man jedoch auch das Auswaschen und Trocknen unter Luftabschlufs vor, so erhält man ein Material, welches sich ohne Rückstand in h. HCl l., also frei von ungebundenem Kohlenstoff ist. Hierzu dient der Apparat (Fig. 85), das Gefäfs *A* welches 50—100 ccm fafst u. an dem Absatz einen locker eingesetzten Glastrichter zur Aufnahme der Stahlstücke enthält, verengt sich nach unten zu dem mit Quetschhahn versehenen Rohr, welches mit gewogenem Asbestpfropfen für den Zweck der Filtration verschlossen ist. Die S. wird durch den Tropftrichter zugelassen, der sich entwickelnde Wasserstoff drängt die Luft durch *B* in *C*, dessen Öffnung in Wasser taucht. Die erschöpfte S. wird unten abgelassen. Nach Aufhören der Gasentwicklung wird mit Hilfe des Tropftrichters ausgewaschen, während durch *D* ein Kohlensäurestrom den Apparat passiert. Um zu trocknen, wird der Mantel mit h. W. gefüllt, und Dampf eingeleitet. Nach dem Trocknen kann man das Carbid ohne Gefahr an die Luft bringen. Die Analyse des so gewonnenen Materiales ergab folgende Zus.:

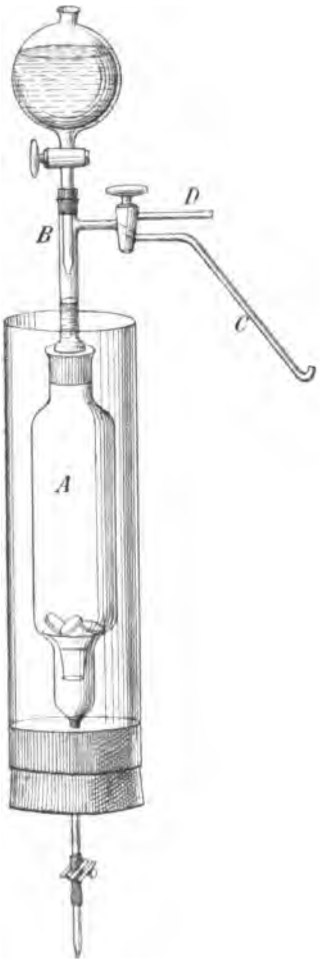


Fig. 85.

C	Fe	Mn	Cu	Si
6,5; 6,56; 6,44	91,96	1,10	0,23	0,02

S P As Ni (Co)

Spuren.

Das Carbid hat die äußere Form und Größe der Stahlstücke beibehalten; es besteht aus einem sparrigen Gerüst glänzender Nadeln u. Blätter. Man darf daher annehmen, daß dieselben in derselben Form im Stahl vor der Extraktion vorhanden waren.

C. Eigenschaften des Eisencarbids. 1. Eisencarbid u. Wasserstoff. Verwendet man beim Trocknen statt CO_2 Wasserstoff, so ist das Carbid pyrophorisch und verglimmt an der Luft zu Eisenoxyd. — 2. Eisencarbid u. Sauerstoff. Trockenes Carbid wird durch Einw. der Luft nicht merklich verändert, bei höherer Temperatur gerät es ins Glühen; feuchtes Carbid wird an der Luft zu einem braunen Pulver oxydiert, welches, mit S. behandelt, eine dunkelbraune, organische Substanz hinterläßt, welche auch als Zwischenprod. bei der Zers. des Carbids durch verd. Salpeters. erscheint und am besten durch Oxydation des ersteren mit Ammoniumpersulfat und Schwefels. erhalten wird. Ihre Zus. nähert sich der Formel $C_{12}H_6O_3$. — 3. Eisencarbid und W. W. wirkt selbst bei 100° nur wenig ein. Bei hoher Temperatur tritt Oxydation des Eisens und des Kohlenstoffs ein. — 4. Eisencarbid u. SS. Verdünnte SS. wirken sehr langsam ein, konzentrierte schneller; der Kohlenstoff geht zum größten Teil in gasförmige Prodd. über. — 5. Die ungefähre Zus. des mittels HCl aus Carbid entwickelten Gases war H = 92,3; Kohlenwasserstoffe 6,3; N = 1,4°/₀. — 6. Verhalten in der Wärme. Beim Erhitzen zur Rotglut tritt keine Veränderung ein; im N-Strome auf Weißglut erhitzt, schmilzt es zu einem Regulus zusammen; dabei findet Abscheidung von Kohle statt. C-Gehalt des so erhaltenen Eisens 4,36; beim Glühen des letzteren wurde wieder Eisencarbid abgesondert.

D. Beurteilung der Natur des Eisencarbids. Die Homogenität des auf die beschriebene Weise erhaltenen Carbids schließen Vff. aus dem Umstande, daß bei der fraktionierten Zers. desselben durch SS. verschiedener Konzentration die noch unzersetzten Rückstände stets dieselbe Zus., d. h. einen konstanten C-Gehalt aufweisen, u. ferner, daß die Zus. des Carbids innerhalb weiter Grenzen unabhängig ist von der Zus. des Stahles, aus welchem er sich bei Rotglut abschied. Abgesehen von den geringen Verunreinigungen muß dasselbe also als echte atomistische Verb. angesehen werden.

Die Verss. wurden schließlich noch mit ganz reinem Stahl wiederholt, welcher aus elektrolytischem Eisen durch Carbonisieren mit Acetylen hergestellt u. dann in Retorten von feuerfestem Porzellan zusammengeschmolzen wurde. Die Ausbeute an Carbid war gering; sie konnte aber vermehrt werden, wenn man die Eisenmasse nach dem Erstarren mehrere Stunden auf dunkler Rotglut hielt. Das Carbid war in Eigenschaften u. Zus. identisch mit dem aus Werkzeugstahl gewonnenen. Die Zus. entspricht der Formel Fe_3C. Im Hinblick darauf, daß die Verb. beim Zersetzen mit HCl nicht einfach Methan und Wasserstoff liefert:

$$Fe_3C + 6HCl = 3FeCl_2 + CH_4 + H_2,$$

sondern höhere Kohlenwasserstoffe, ist es wahrscheinlich, daß dem Carbid eine höhere Molekularformel zukommt. Das Mangancarbid Mn_3C Moissan's stellt sich dem Eisencarbid direkt an die Seite. — Vorläufige Versuche zeigten, daß im gehärteten Stahl nur noch geringe Mengen Eisencarbid vorhanden sind, was zu der Annahme führt, daß dasselbe bei heller Rotglut mit Eisen in chem. Rk. tritt. Wie gezeigt wurde (s. oben) vermag das Carbid schon an sich durch starkes Erhitzen in Kohlenstoff und kohlenstoffarmes Eisen zu zerfallen, besitzt also die Eigenschaften einer dissociierbaren Substanz. (Z. Anorg. Ch. **13**. 38—58. 28/9. [10/6.] Charlottenburg. Physikal.-techn. Reichsanst.) Meyer.

K. Kraut, *Kohlensaures Zinkoxyd.* Über die Prodd., welche bei der Fällung von Zinksalzen mit Alkalicarbonat entstehen, finden sich in der Litteratur widersprechende Angaben. Die ausgedehnten Unterss. von H. Rose haben nicht vermocht, die Frage zu klären. Die vom Vf. in Gemeinschaft mit Schülern unternommenen Verss. zeigen, dafs die Verhältnisse wesentlich einfacher liegen, als nach den früheren Angaben angenommen werden mufste. Bei dem Studium der Einw. von a. gesättigt kohlensaurem Natron auf Zinkvitriol, b. gesättigt kohlensaurem Kali auf Zinkvitriol, c. halbgesättigt kohlensaurem Alkali auf Zinksalze ergeben sich folgende Resultate:

1. Als erstes Prod. beim Eingiefsen von gesättigt u. halbgesättigt kohlensauren Alkalien in k. Zinkvitriollsg. entsteht stets amorphes, neutrales Zinkcarbonat.

2. Dieses verwandelt sich je nach den begleitenden Umständen entweder ohne Verlust an Kohlens. in beständiges, krystallisiertes Zinkcarbonat, $ZnCO_3.H_2O$, oder unter Freiwerden von Kohlens. in das Hydrocarbonat $5ZnO.2CO_2.4H_2O$.

3. Die von Boussignault, Wackenroder, H. Rose u. a. beschriebenen Zinkhydrocarbonate $2ZnO.CO_2$, überhaupt alle zwischen den Verbb. $ZnO.CO_2$ und $5ZnO.2CO_2$ liegenden Hydrocarbonate sind Gemenge, dadurch entstanden, dafs ein wechselnder Teil des amorphen Carbonates $ZnCO_3$ in Krystalle, ein anderer in das Hydrocarbonat überging.

4. Giefst man umgekehrt die Zinklsg. in eine Auflsg. von gesättigt kohlensaurem Alkali, so ist nicht die Bildung des neutralen Carbonates, sondern nur die des Hydrocarbonates nachweisbar, wohl deshalb, weil das mindestens im Anfang im Überschufs vorhandene kohlensaure Alkali kohlensäureentziehend wirkt.

5. Eine solche Entziehung von Kohlens. erleidet auch noch das Hydrocarbonat, wenn es mit überschüssigem gesättigt kohlensauren Alkali gekocht wird, und zwar entsteht dabei als Endprod. wasserfreies Zinkoxyd.

Aufserdem wurde ein kohlensaures Natronzinkoxyd beobachtet, welches tesserale Krystalle bildet u. die Zus. $Na_2O.3ZnO.4CO_2.3H_2O$ besitzt. Offenbar liegt hier das zuerst von Wöhler beobachtete, dann von Deville untersuchte Doppelsalz vor, für das Deville die Formel $3Na_2CO_3.8ZnCO_3.8H_2O$ angiebt. — Ein Hydrocarbonat des Kadmiums konnte nicht dargestellt werden. Kadmiumcarbonat wird, selbst unter einem Druck von mehreren Atmosphären, nur in äufserst geringen Mengen von wss. CO_2 gelöst. (Z. Anorg. Ch. **13**. 1—15. 28/9. [29/6.] Hannover.) Meyer.

Nagendra Ch. Nâg, *Über neue Kobalt- und Nickelsalze. (Vorläufige Mitteilung.)* Fügt man Brom und Kaliumdicarbonat einer Lsg. eines Kobaltsalzes zu, so entsteht eine grüne Lsg. Die Verb. kann mit A. und Ä. gefällt werden, ist jedoch so leicht zersetzlich, dafs sie nicht isolierbar war. Durch H_2S oder NH_3 wird die grüne Lsg. unter Braunfärbung und Fällung reduziert. Verss., die entsprechende Nickelverb. herzustellen, mifslangen. Wenn man Kobaltcarbonat mit Natriumacetat und Brom behandelt, so entsteht eine dunkelbraune Lsg. Derselbe Versuch giebt mit Nickelsalzen eine dem Kaliumdichromat ähnlich gefärbte Lösung. Beim Kochen derselben fällt ein Teil des Nickels als violetter Nd. aus, und es bleibt eine neutrale Lsg. von apfelgrüner Farbe zurück. Die Kobaltsalze geben in diesem Falle keinen Nd. Die grüne Kobaltlsg. dürfte eine Verb. der Kobaltsäure sein. Dafs Nickel ein entspr. hohes Oxyd nicht bildet, erklärt sich aus seinem positiveren Charakter. (Z. Anorg. Ch. **13**. 16—18. 28/9. [1/7.].) Meyer.

Philip E. Browning, *Über die Reduktion der Vanadinsäure durch Jod- und Bromwasserstoffsäure und die volumetrische Bestimmung derselben durch Titration mit Jod in alkalischer Lösung.* Holverscheit (Diss. Berlin 1890) und Friedheim (**92**. II. 59) haben gezeigt, dafs V_2O_5 durch KBr und konz. HCl, bezw. durch KJ und H_2SO_4 leicht zu V_2O_4 reduziert wird, und dafs durch Behandlung mit KJ und konz. HCl die Reduktion selbst bis zur Bildung des V_2O_3 fortschreiten kann. Vf.

fand (**94.** II. 628), daſs die Reduktion zu V_2O_4 leicht mittels Weins. von statten geht, und daſs man durch direkte Oxydation der alk. reduzierten Lsg. mit J V_2O_5 schnell bestimmen kann. — Die Reduktion mittels HJ verläuft am besten wie folgt: Man giebt in einen Erlenmeyer-Kolben 0,2—0,4 g gel. V_2O_5 und 1—1,5 g KJ in 10%ig. Lsg. und fügt 10 ccm 1 + 1 verd. H_2SO_4 hinzu. Das Gemisch wird bis zum Verschwinden der J-Dämpfe gekocht. Dieser Punkt ist erreicht, wenn das Volum der Fl. 35 ccm beträgt, und die Fl. infolge des V_2O_4-Gehaltes rein blau erscheint. Alsdann nimmt man den Kolben vom Feuer, neutralisiert nahezu mit NaOH-Lsg., kühlt ab, führt die Neutralisation mit überschüssigem $KHCO_3$ zu Ende und setzt ein paar Tropfen Weins. hinzu, um eine Ausscheidung von V_2O_4 zu verhindern. Nun setzt man überschüssige J-KJ-Lsg. zu, verschlieſst den Kolben mit einem paraffinierten Stopfen, läſst eine halbe Stunde stehen, giebt dann überschüssige As_2O_3-Lsg. zu und titriert den Überschuſs mit J-Lsg. zurück. Resultate sehr genau; der mittlere absolute Fehler betrug weniger als 0,0002 g. Die Reduktion mit HBr, in ganz analoger Weise ausgeführt, ergab einen mittleren absoluten Fehler von 0,0007 g. (Am. J. Science, Silliman [4.] **2.** 185—88. [Mai]. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) Hefelm.

Dagmar Schou, *Über ein neues Doppelsalz des Platosemidiammins.* 50 g Kaliumplatinchlorür werden in 150 g warmem W. gel., die Lsg. auf 40° gekühlt u. mit 25 g Ammoniumdicarbonat, mit 100 g W. zu einem dünnen Brei angerührt, versetzt. In die Lsg. wird Kohlens. eingeleitet, bis sie eine indigoblaue Farbe angenommen, und sich eine ziemliche Menge der gel. blauen Verb. in Form eines schwarzblauen Nds. abgeschieden hat. Die Lsg. wird dann ohne vorherige Filtration mit dem vierfachen Volum Weingeist gefällt, wodurch eine reichliche Abscheidung bewirkt wird. Der Nd. wird mit W. verrührt, filtriert und mit W. und Weingeist ausgewaschen. Das Filtrat enthält Platosemidiamminchlorid. Das indigoblaue Salz erscheint unter dem Mikroskop als kleine, rundliche Krystalle; es ist eine Doppelverb. von Chlorid und Carbonat des Platosemidiammins von der Zusammensetzung $2Pt\left\{\begin{matrix}NH_3.NH_3Cl\\Cl\end{matrix}\right.$, $\begin{matrix}Pt\\Pt\end{matrix}\left\{\begin{matrix}NH_3.NH_3Cl\\CO_3\\NH_3.NH_3Cl\end{matrix}\right.$. In W. swl., in A. und Ä. unl. Durch ihre Rkk. charakterisiert sich die Verb. als eine wahre Platosemidiamminverb. (Z. Anorg. Ch. **13.** 36—37. 28/9. [6/7.] Kopenhagen. Pharmaz. Lehranst.) Meyer.

G. Denigès, *Ausdehnung der Legal'schen Reaktion auf Körper, welche die Acetylgruppe enthalten, und deren Derivate.* Die Legal'sche Rk. besteht darin, daſs in einer Aceton enthaltenden Fl. bei Zusatz weniger Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium und NaOH eine rote Färbung entsteht. Der Vf. hat untersucht, ob, ebenso wie durch die Eisenchloridreaktion die Körper, welche die Gruppe CH_3COOX oder $CH_3CO.NX_2$ enthalten, charakterisiert werden, nicht auch die Legal'sche Rk. für eine bestimmte Atomgruppierung spezifisch sei. Vf. hat daher *Keton-* und *Aldehydverbindungen* und *Essigsäurederivate*, Substanzen, welche alle den Carbonylrest enthalten, dieser Rk. unterworfen. Der positive oder negative Ausfall dieser Rk. wird in einer Zusammenstellung der verschiedenen, untersuchten Körper angegeben, u. aus diesen Resultaten werden folgende Schluſsfolgerungen gezogen: 1. Alle Körper, welche die Legal'sche Rk. geben, enthalten die Acetylgruppe CH_3CO—, deren Carbonylrest auſserdem in Verb. mit H oder einem Kohlenwasserstoffring stehen. Oder die Verb. ist ein Derivat dieser Gruppe, welches durch Substitution der CH_3-Gruppe entstanden ist. 2. Diejenigen Körper, welche eine einfache oder im CH_3-Rest modifizierte Acetylgruppe enthalten, deren Carbonyl aber in Verb. mit OH, OR, OM, NX_2 oder Cl steht, geben die Legal'sche Rk. nicht. Diese Verbb. werden aber durch Eisensalze gefärbt. 3. Diejenigen Verbb., welche eine Acetylgruppe enthalten, deren Carbonyl

mit einem aromatischen KW-stoffring verbunden ist, geben bei Anwendung der LEGAL'schen Rk. eine blaue Färbung. Der Vf. vergleicht diese Erscheinung mit der Thatsache, dafs die gewöhnlichen Fuchsine rot, die phenylierten Fuchsine dagegen blau sind.

Die Anwendung der vorstehenden Gesetze auf Körper von bekannter Konstitution läfst voraussehen, ob sie die LEGAL'sche Rk. geben werden oder nicht. Das einfachste Diketon, das Diacetylketon zeigt seiner Konstitution entsprechend die LEGAL'sche Rk. sehr stark. Vf. prüft noch in gleicher Weise das Benzylidenaceton, das WÜRTZ'sche Aldol (s. nebenstehende Formel) u. andere Verbb. — Die praktischen Resultate der vorstehenden Unters. sind folgende: Die LEGAL'sche Rk. ist nicht spezifisch für Aceton. Da die Acetylessigsäure zur Gruppe derjenigen Verbb. gehört, welche die Rk. geben, so kann man nicht angeben, ob die Rk. von dieser S. oder vom Aceton herrührt, wenn man mit Nitroprussidnatrium beim Harn eine Farbenreaktion erhält. Es wird aber immer angebracht sein, diese Rk. gleichzeitig mit der Eisenchloridreaktion beim Harn von Diabetikern zu versuchen. Für Acetylaceton ist die Rk. so empfindlich, dafs man in einer Verdünnung von $^{1}/_{100000}$ diesen Körper nachweisen kann. Sehr empfindlich ist die Rk. auch für Acetophenon u. gestattet leicht die Unterscheidung dieses Körpers vom Benzaldehyd, welcher ähnlich riecht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 15. 1058—64. 5/9.) HESSE.

$CH_3.(CH.OHCH_3)$
|
CO
|
H

Organische Chemie.

F. Krafft, *Über Dehydroundecylensäure*, $CH : C.(CH_2)_8.CO_2H$. R. FITTIG (94. II. 968) hatte behauptet, dafs er keine ungesättigte S. kenne, bei der die doppelte Bindung von dem Carboxyl noch weiter entfernt sei, als bei der Allylessigs., und dafs die vom Vf., BRUNNER und NÖRDLINGER aufgestellte Formel der Undecylens., $CH_2 : CH.(CH_2)_8.CO_2H$, nicht durch Thatsachen gestützt, ja nicht einmal wahrscheinlich sei. Die Undecylensäure läfst sich jedoch unter Bedingungen, die eine Ortsverschiebung der mehrfachen Bindung ausschliefst, durch H-Entziehung in eine acetylenartige S., $CH : C.(CH_2)_8.CO_2H$, überführen, wodurch die Richtigkeit der Undecylensäureformel streng bewiesen wird. Im höchsten Grade wahrscheinlich war dieselbe schon durch die glatte Umsetzung bei niedriger Temperatur in Sebacinsäure, $CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H$, bei vorsichtiger Spaltung mit rauchender HNO_3, auch konnten zu gunsten dieser $\iota\varkappa$-Formulierung die unter vergleichbaren Umständen erfolgenden bekannten Zerss. der Ricinoleïns. in Undecylens. und Önanthol, $C_6H_{13}COH$, einerseits, sowie in Sebacins. und Caprylalkohol, $C_6H_{13}.CH(OH)$, durch KOH andererseits mit Hilfe desselben Schemas $CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).CH : CH.(CH_2)_8.CO_2H$ gedeutet werden. Endlich schlossen die Eigenschaften der aus Undecylens. gewonnenen und bei hoher Temperatur unzers. flüchtigen Dicarbons., $CO_2H.C_{10}H_{20}.CO_2H$, deren Zugehörigkeit zu den alkylierten Reihen der niederen Dicarbonss. völlig aus, sind aber verständlich unter Zugrundelegung eines Ausgangsmaterials, $CH_2 : CH.(CH_2)_8.CO_2H$. — Erhitzt man die aus Undecylensäuredibromid, $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ (F. 38°), beim Behandeln mit alkoh. KOH entstehende Monobromundecylens. im Autoklaven mit alkoh. KOH auf höhere Temperatur, so entsteht in quantitativer Ausbeute Undecolsäure, $CH_3.C : C.(CH_2)_7.CO_2H$, welche sich glatt in Azelaïnsäure, $CO_2H.(CH_2)_7.CO_2H$, überführen läfst. Aus Undecylens. kann unter obigen Bedingungen keine wahre acetylenartige S., $CH : C.(CH_2)_8.CO_2H$, entstehen, wie WELANDER (95. II. 212) voraussetzt, sondern eine derartige S. mufs sich in $CH_3.C : C.(CH_2)_7.CO_2H$ umlagern, da nach neueren Erfahrungen bei Entziehung von HBr durch alkoh. KOH, wie bei der Mono-

bromsäure bis hoch hinauf in die aliphatischen Reihen Umlagerung der mehrfachen Bindung eintritt. — Wurde monobromundecylensauer K bei 12 mm Druck auf 100° erhitzt, so trat Zers. ein:

$$C_{11}H_{19}BrO_2K = C_{11}H_{18}O_2 + KBr.$$

Die entstehende S., K_{15}. 174—175°, F. 42,5—43°, großblätterige Krystalle, ist ein Isomeres der Undecols., *Dehydroundecylensäure*. Durch Oxydation mit HNO_3 entsteht die C-reichere Sebacins., während Undecols. Azolaïns. liefert. Beim Erwärmen mit alkoh. KOH auf 180° geht die Dehydroundecylens. in Undecols. über. *Tetradecylacetylen*, F. 15°, wird nach Verss. Vf's. mit G. Leonard aus dem Monobromhexadecylen durch alkoh. KOH schon bei niedriger Temperatur gebildet, während durch stärkeres Erhitzen mit alkoh. KOH ein gegen Ag-Lsg. indifferenter KW-stoff, *Hexadecyliden*, F. 20°, entsteht. Dehydroundecylens. ließ sich auch aus Monobromundecylens., wenn auch schwierig, darstellen; leichter dagegen aus dem Undecylensäuredibromid. Dehydroundecylens. giebt ebenso wie Undecylens. mit Ag-Lsg. silberreiche Ndd., auch der Ester, $CH : C.(CH_2)_8.CO_2.C_2H_5$, *Dehydroundecylensäureäthylester*, Öl, K_{15}. 145°, giebt eine wahre Acetylen-Ag-Verb., $NO_3Ag.AgC : C.(CH_2)_8.CO_2.C_2H_5$. Da die Dehydroundecylens. aus dem Undecylensäuredibromid mittels alkoh. KOH bei niedriger Temperatur entsteht, so kann derselben nur die obige Konstitution zukommen; denn eine Verschiebung der mehrfachen Bindung durch alkoh. KOH bei niedriger Temperatur von der Mitte nach dem Ende der C-Kette steht ohne Beispiel da. — Aus dem Undecylensäurebromid entsteht die Monobromundecylensäure wahrscheinlich in zwei Modifikationen, deren eine $\left(\text{trans, z. B. } {}^{Br}_{H}{>}C : C{<}^{C_9H_{17}O_2}_{H}\right)$ gegen alkoh. KOH relativ stabil ist. Ähnlich wird auch das Hexadecylenbromid durch alkoh. KOH nur teilweise entbromt. Auch andere Dibromide will Vf. nach dieser Richtung hin untersuchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2232—40. 21/9. [15/8.] Heidelberg. Prof. Krafft's Lab.) Hefelmann.

R. Störmer und **Victor Freiherr v. Lepel**, *Über einige gemischte aliphatische sekundäre Amine.* Zur Darstellung der gemischten Amine wurde die Spaltung der Nitrosodialkylaniline mit Alkalilauge und die Reduktion der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit primären Aminen benutzt. *Methylpropylamin*, $CH_3.NH.C_3H_7$, wurde aus Methylpropylanilin durch Überführung in die Nitrosoverb. und Erhitzen derselben mit Natronlauge dargestellt; farblose Fl. von starkem, ammoniakal., fischartigem Geruch, D^{17}. 0,7204, K. 62—64°. Der daraus bereitete Methylpropylharnstoff, $NH_2.CO.N(CH_3).C_3H_7$, hat F. 95°. Der Methylpropylphenylharnstoff, F. 89°, entsteht durch Einw. von Phenylcyanat. Methylpropylphenylsulfoharnstoff wird durch Einw. von Phenylsenföl nur als dickes Öl erhalten; auch das aus CS_2 und dem Amin entstehende methylpropyldithiocarbaminsaure Methylpropylamin krystallisiert nicht. Durch Behandlung des salzsauren Amins in der wss. Lsg. des Sulfats mit Natriumnitrit entsteht Nitrosomethylpropylamin, $(CH_3)(C_3H_7)N.NO$, gelbe Fl., K. 175—176°.

Methylamin giebt mit Isobutylaldehyd eine bei 65—70° siedende Base $C_3H_7.CH : N.CH_3$, die bei längerer Erwärmung in eine bei 200° sd., wahrscheinlich polymere Base übergeht. Bei Behandlung mit Natrium in absol. A. entsteht aus beiden Basen das gleiche *Methylisobutylamin*, D^{18}. 0,7222, K. 76—78°. Aus der Base wurde Methylisobutylharnstoff, F. 145—146°, Methylisobutylphenylharnstoff, F. 124—125°, Methylisobutylphenylsulfoharnstoff, F. 92°, methylisobutyldithiocarbaminsaures Methylisobutylamin, F. 52°, Nitrosomethylisobutylamin, K. 186—188°, und die Benzoylverb. $C_6H_5.CO.N(CH_3)C_4H_9$, K. 290—292°, dargestellt. Durch Kondensation von Methylamin mit Isovaleraldehyd und Reduktion wurde *Methylisoamylamin*, D^{22}. 0,7390, K. 108°, erhalten und aus ihr Methylisoamylharnstoff, F. 122°, Methylisoamylphenylharnstoff, F. 100°, Methylisoamylphenylsulfoharnstoff, F. 43°, Methylisoamylnitros-

amin, K. 206°, und die Benzoylverb., K. 296—298°. — Die Darst. der Hydrazine durch Reduktion der Nitrosamine mit Zinkstaub und Eg. und Umwandlung des Gemisches von Amin u. Hydrazin in Harnstoffe behufs Trennung durch Krystallisation gelang nicht in allen Fällen. Der *Methylisobutylhydrazinharnstoff*, $NH_2.CO.NH.N(CH_3)C_4H_9$, hat F. 99°, krystallisiert in weifsen Nadeln und ist in Lg. leichter, in W. schwerer l., als der Aminharnstoff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2110—21. 21/9. Rostock.) BODLÄNDER.

O. Kaltwasser, *Über die Tetramethylen-1.3-dioxalylsäure, ein Kondensationsprodukt aus Paraformaldehyd und Brenztraubensäure.* Vf. knüpft an die DÖBNER'schen Kondensationen der Brenztraubens. mit Aldehyden an. Durch Einwirkung von Paraformaldehyd, Brenztraubens. und konz. H_2SO_4 entsteht eine S. $C_8H_8O_6$, der die Konstitution I. oder deren tautomere Form II. zukommt:

I.
$$CO_2H.CO.CH{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2.CO.CO_2H$$

II.
$$CO_2H.C(OH):C{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}C:C(OH).CO_2H$$

so dafs die S. als *Tetramethylen-1-3-dioxalylsäure* zu betrachten ist. Blättchen oder Täfelchen, F. 239,5—240,5° (Zers.); schmeckt bitter, swl. in k. W., Holzgeist, A. u. Eg., leichter beim Erhitzen der Lösungsmittel. Reduziert FEHLING'sche Lsg. schwer. *K-Salz*, weifse, verfilzte Nadeln; *Na-Salz*, kleine Nadeln; *NH_4-Salz*, verfilzte Nadeln, ll. in W.; *Ag-Salz*, glänzende, lichtempfindliche Blättchen; *Zn-Salz*, konzentrisch gruppierte Nadeln; *Piperidinsalz*, in W. ll. Blättchen, F. 145—147°; *Phenylhydrazinsalz*, konzentrisch gruppierte Nadeln, F. 194°. — Die S. wird durch Ätzalkalien in Oxalsäure und Äthylen zers.; Einw. von Phenylhydrazin führte zu dem *Hydrazid*, $C_8H_6O_4(C_6H_7N_2)_2$, gelbe, kryst. Verb., F. 225—227° (u. Zers.). Durch Einw. von konz. H_2SO_4 entsteht unter Verlust von $2H_2O$ ein *Anhydrid* oder *Lakton*, $C_8H_4O_4$, Prismen, F. >300°. — HCl oder HBr gaben keine Halogenadditionsprodd., wohl aber Cl und Br. *Tetrachlorverbindung*, $C_8H_8Cl_4O_6$, weifse Nadeln, F. 182,5—183,5°; *Tetrabromverbindung*, $C_8H_8Br_4O_6$, Nadeln, F. 165—170°. — Struktur der Säure. Gegen die Auffassung der S. als $C_4H_4O_3$ spricht der hohe F., die Unähnlichkeit mit Brenztraubens., der schwach saure Charakter und die Unmöglichkeit, HCl oder HBr anzulagern. Ebensowenig wie eine Methylenbrenztraubensäure kann die Verb. eine symmetrische Hexahydrobenzoltriketotricarbons., $(C_4H_4O_3)_3$, sein, da diese durch Abspaltung von Oxals. leicht in Hexahydrobenzol übergehen müfste oder durch Schm. mit KOH vielleicht Phloroglucin lieferte. Es bleibt somit nur die Formel $(C_4H_4O_3)_2$ übrig, für die auch die Molekulargewichtsbestimmungen nach BECKMANN sprechen. Die Entstehungsweise folgt somit der Gleichung:

$$CO_2H.CO.CH_3 + 2HO.CH_2OH + CO_2.CO.COOH =$$
$$CO_2.CO.CH{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH.CO.CO_2H + 2H_2O.$$

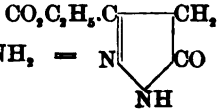
Formaldehyd und Paraformaldehyd wirken bekanntlich als Methylenglykol. Aus den Rkk. ist auf die Konstitutionsformel II. zu schliefsen, insbesondere aus der Anlagerung von HCl. Ob durch konz. H_2SO_4 ein Anhydrid oder ein Lakton entsteht, bleibt unentschieden. — Neben der beschriebenen Säure wurde durch Erhitzen der Mutterlauge von der Darst. der Rohsäure her auf 150° noch eine S. vom F. 284,5 bis 286,5° erhalten, die ein in konzentrisch gruppierten Nadeln kryst. Ba-Salz liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2273—81. 21/9. [15/8.] Halle. Prof. DÖBNER's Laborat.) HEFELMANN.

W. Autenrieth, *Berichtigung.* Dafs die bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die beiden isomeren β-Chlorcrotonsäureäthylester neben Phenylmethylpyrazolon (F. 127°) und Bisphenylmethylpyrazolon resultierende, in roten Nadeln krystallisierende

Substanz mit dem 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol (KNORR, **87**. 895) u. dem *Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon* (KNORR) identisch und daher auch die Identität dieser beiden Verbb. nachgewiesen ist, ist bereits von KNORR (**88**. 738) festgestellt worden. Ebenso erwähnte KNORR schon früher, daſs die von ihm für das Phenylmethylpyrazolon (F. 127°) angenommene Tautomerie, bezw. Doppeltautomerie auch auf das Bisphenylmethylpyrazolon Bezug hat.

Das früher von NEF (**92**. I. 20) dargestellte dibenzoylierte Bisphenylmethylpyrazolon (F. 203°, farblose, körnige Krystalle aus Eg.; unl. in A.) muſs mit dem vom Vf. nach dem gleichen Verf. gewonnenen *Dibenzoylbisphenylmethylpyrazolon*, $C_{34}H_{26}N_4O_4$ (F. 194—196°, stark glänzende Prismen aus A.; l. in 125 Tln. sd. und 1050 Tln. k. A.) identisch sein, da ein zweiter isomerer Körper hierbei nicht entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2169—71. 21/9. [15/8.] Freiburg i. Br. Univ.-Lab. Prof. BAUMANN.) WACHTER.

Siegfried Ruhemann, *Bildung von Pyrazolonderivaten aus Chlorfumarsäure.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat (2 Mol.) auf Chlorfumarsäureäthyläther (1 Mol.) findet ein Ersatz des Chlors durch den Hydrazinrest und gleichzeitig eine Kondensation statt, wobei *5-Pyrazolon-3-carbonsäureäthyläther* entsteht:

$C_2H_5O_2C.CH : CCl.CO_2C_2H_5 + 2NH_2.NH_2 =$  $+$

$C_2H_6O + NH_2.NH_2.HCl.$

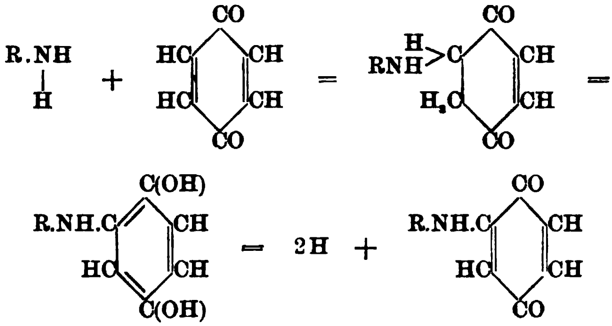
Der Äther bildet farblose Nadeln, F. 184—185°, und seine wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid rot gefärbt; er ist identisch mit dem durch v. ROTHENBURG aus Oxalessigsäureäther und aus Äthylendicarbonsäureäther dargestellten Prod. Neben dem Äther entsteht eine bei 236° sich zers. Substanz, die mit dem Pyrazolon-3-carbonylhydrazin, welches v. ROTHENBURG erhielt, identisch zu sein scheint. Die aus dem Äther durch Verseifung mit Kalilauge dargestellte freie S. $C_4H_4N_2O_3$ bildet mikr. Tafeln, zers. sich bei 260° und giebt mit Eisenchlorid in wss. Lsg. violette Färbung. Die Rk. von Phenylhydrazin mit Chlorfumarsäureäther tritt nicht von selbst ein, sondern muſs durch Erwärmung eingeleitet werden. Es entsteht dabei eine bei 272° sich zers. Substanz, die in farblosen Nadeln krystallisiert, die Formel $C_{24}H_{22}N_4O_6$ besitzt u. mit Eisenchlorid, Bromwasser oder Kaliumnitrit die Pyrazolonblaureaktion giebt. Die Substanz ist demnach wahrscheinlich als Äther der Bisphenylpyrazoloncarbonsäure (s. nachstehende Formel) aufzufassen.

(J. Chem. Soc. London **69**. 1394—97. Sept. Cambridge. Gonville and Cajus College.) BODLÄNDER.

C. Haeussermann und **Eugen Bauer**, *Über einige Abkömmlinge des Phenyläthers. II. Mitteilung.* (Vgl. S. 153.) Aus p-Chlornitrobenzol und o-Nitrophenolkalium entsteht bei 140° *2 : 4'-Dinitrophenyläther*, $C_{12}H_8N_2O_5$, F. 103,5°, lange, weiſse Nadeln, l. in 210 Tln. k. und 5,5 Tln. h. A. Durch Reduktion mit Zinn u. HCl entsteht eine bei 78—80° schm. Base $(C_6H_4NH_2)_2O$. Aus o-Chlornitrobenzol u. o-Nitrophenolkalium erhält man den *2 : 2'-Dinitrophenyläther*, F. 114,5°. Trägt man Dikalium-p-oxybenzoat bei 160° unter Umrühren in die mehrfache Menge p-Chlornitrobenzol ein und erhöht die Temperatur allmählich auf 235°, so entsteht die

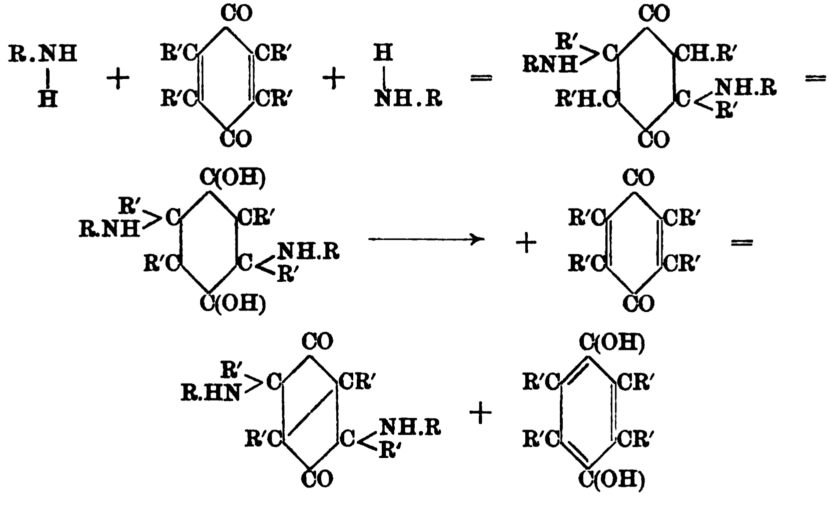
p-Nitrophenyläther-p-oxybenzoësäure, $NO_2C_6H_4OC_6H_4COOH$, F. 236—237°, welche in W. unl. ist. Ihr Methylester hat F. 108—109°. Durch Erwärmen mit Zinn und Salzs. wird die S. in die *p-Aminophenyläther-p-oxybenzoësäure*, F. 193—194°, verwandelt. Die S. giebt nach dem Diazotieren mit Resorcin, Salicyls., Naphtol- und Naphtylaminsulfoss. etc. gelbe bis rote Farbstoffe, die von Wolle aus saurem Bade aufgenommen werden. Durch Kochen der mit überschüssiger Salzs. u. Kaliumnitrit versetzten Lsg. des Aminoäthers wird derselbe in den bei 84—85° schm. p-Oxyphenyläther, $C_{12}H_{10}O_2$, verwandelt, der in W. swl. ist und in alk. Lsg. mit Diazobenzolchlorid einen braunroten Farbstoff liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2083—85. 21/9. Stuttgart. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

L. Rügheimer und **M. Hankel**, *Über Durochinon und die Einwirkung der Aminbasen auf Chinone.* Die zu einem Ersatz von Wasserstoff des Chinonringes durch Aminreste führende Einw. der Ammoniakbasen erklärte L. RÜGHEIMER (**95**. II. 643) so, dafs zunächst Addition von Amin an das Chinon, dann Übergang in ein durch den Aminrest substituiertes Hydrochinon und schliefslich Oxydation zu dem entsprechenden Chinon stattfindet:



Letztere Oxydation geschieht in zahlreichen Fällen durch einen Teil des ursprünglichen Chinons.

Die Einw. von Ammoniakbasen auf Chinone, deren Wasserstoff vollständig durch Alkyle substituiert ist, konnte entsprechend nach folgenden Gleichungen verlaufen:

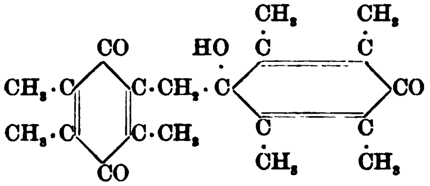


Vff. erhielten nun bei der Einw. (220°; 6 Stdn.; Rohr) von Anilin auf Durochinon, $C_6(CH_3)_4O_2$, neben Durolhydrochinon, $C_{10}H_{14}O_2$ (F. 210—224°), stickstoffhaltige Prodd., welche aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Da gerade die Hälfte des Chinons u. nicht mehr in Hydrochinon übergeführt wird, auch wenn man einen großen Überschuß von Anilin nimmt, so ist nicht anzunehmen, daß letzteres direkt reduzierend auf das Chinon einwirkt, sondern ist vielmehr eine Rk. nach obigen Gleichungen wahrscheinlich.

Die Gewinnung des Durolchinons geschah nach NEF vom Durol aus, jedoch mit zweckentsprechender Abänderung, indem z. B. das Dinitrodurol mittels Zinnchlorür in Ggw. von A. zu Diamidodurol reduziert wurde. Das abgesetzte Zinndoppelsalz wurde mit Natronlauge zers., die Base mit Ä. ausgezogen u. die salzsaure Lsg. derselben mittels Ferrichlorid oxydiert.

Derivate des *Durohydrochinons:* 1. *Diacetat,* $C_6(CH_3)_4(OCOCH_3)_2$ (F. 202 bis 203°, farblose Nadeln aus heißem A.), mittels Essigsäureanhydrid. — 2. *Dipropionat,* $C_6(CH_3)_4(OCOC_2H_5)_2$ (F. 138,5—139,5°; aus A.), mittels Propionsäureanhydrid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2171—75. 21/9. [15/8.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

L. Rügheimer u. **M. Hankel,** *Über Didurochinon.* Durch Einw. alkoh. Kalis auf Durochinon entsteht ein Körper, welchen schon v. PECHMANN (**89**. II. 754) in Händen hatte, aber nicht näher beschrieb, nämlich ein Polymeres des Durochinons, das *Didurochinon* (s. nachst. Formel), $C_{20}H_{24}O_4$ (F. 202—203°, gelbe Nädelchen aus A., Bzl.; wl. in k. A.; violett ll. in alkoh. Kali).



Mit Zinkstaub und Eg. geht das Didurochinon in Durohydrochinon über und zerfällt bei der Dest. unter Bildung von Durochinon. Mittels Aluminiumamalgam (Methode nach H. WISLICENUS) wird das Dichinon in alkoh. Lsg. ohne Zerfall zu dem zweifach hydrierten Didurochinon reduziert, welches sich an der Luft sehr schnell wieder in das Didurochinon umwandelt. Befreit man das Reduktionsprod. unter Abschluß der Luft durch Kohlens. vom Reduktionsmittel und kocht mit Essigsäureanhydrid, so resultiert ein monoacetyliertes, zweifachhydriertes Didurochinon, $C_{22}H_{28}O_5$ (F. 153°, schwach gelbliche Nadeln aus h. A.). — Behandelt man das Reduktionsprod. mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat, so resultiert ein Körper vom F. 235—238° (farblos), welcher vermutlich das tetraacetylierte Tetrahydrodidurochinon ist. Da letzterer Körper bei Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das monoacetylierte Dihydrodidurochinon nicht entsteht, so ist eine zweite noch mögliche Formel für das Didurochinon ausgeschlossen.

Es liegt also in der Bildung des Didurochinons aus Durochinon die erste Phase einer Ketokondensation vor; die zweite Phase, d. h. die Wasserabspaltung unter Austritt des Hydroxyls mit einem Wasserstoffatom der benachbarten CH_3-Gruppe konnte noch nicht herbeigeführt werden.

Ob die bekannten Polychinone dem Didurochinon analog konstituiert sind, bleibt noch dahingestellt.

Derivate: 1. *Äthyldidurochinon,* $C_{20}H_{23}O_3.OC_2H_5$ (F. 128—130°, gelbe Nadeln aus A.), aus der alk.-alkoh. Lsg. des Didurochinons mittels C_2H_5J bei 100° (2 Stdn.). — 2. *Methyldidurochinon,* $C_{20}H_{23}O_3.OCH_3$ (F. 126°, gelbe Nadeln aus heißem A.). —

3. *Propyldidurochinon*, $C_{20}H_{28}O_3.OC_3H_7$ (F. 116°, gelbe Nädelchen). — 4. *Acetyldidurochinon*, $C_{20}H_{28}O_3.OCOCH_3 + C_2H_6O$ (F. 128—132°, hellgelbe Nadeln aus A.), resp. mit C_6H_6 (F. 96—100° aus Benzol), nach dem Trocknen auf dem Wasserbad, F. 133—134°. — 5. *Benzoyldidurochinon*, $C_{20}H_{28}O.OCOC_6H_5$ (F. 140—142° unter vorherigem Sintern; aus A.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2176—85. 21/9. [15/8.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

St. v. Kostanecki und **G. Rossbach**, *Über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Methyl-p-tolylketon.* Kürzlich haben Vf. gezeigt (**96**. I. 591), daſs bei Einw. von Benzaldehyd auf Acetophenon bei Ggw. von Alkalien vier verschiedene Kondensationsprodd. (Benzalacetophenon, Benzaldiacetophenon und zwei isomere Dibenzaltriacetophenone) erhalten werden können. Methyl-p-tolylketon liefert mit Benzaldehyd weit schwieriger die entsprechenden Triketone, eignet sich dagegen vorzüglich zur Darst. der 1,5-Diketone. — *Benzalmethyl-p-tolylketon*, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4(CH_3)$, dicke Nadeln, F. 77°. K. 355°. — *Benzaldimethyl-p-tolylketon*, $C_6H_5.CH[CH_2CO.C_6H_4(CH_3)]_2$. glasartige Prismen, F. 115—116°. — *Dibenzaltrimethyl-p-tolylketon*, $C_{41}H_{38}O_3$, Krystallpulver, F. 228°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2245—47. 21/9. [15/8.] Bern. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

St. v. Kostanecki und **L. Podrajansky**, *Über die Einwirkung des Furols auf Acetophenon.* Furol wirkt nach CLAISEN u. PONDER in derselben Weise auf Aceton ein wie die aromatischen Aldehyde und liefert, wie Vff. zeigen, auch analoge Kondensationsprodd. wie Benzaldehyd (vgl. voriges Ref.) *Furalacetophenon*, $OH_3C_4.CH:CH.CO.C_6H_5$, gelbliches, dickflüssiges Öl, K. 317°, — *Furalmethyl-p-tolylketon*, $CH_3C_4.CH:CH.CO.C_6H_4(CH_3)$, gelbe Spieſse, F. 67°, K. 330°. — *Furaldiacetophenon*, $OH_3C_4.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$, prismatische Nadeln, F. 95°, wie Benzaldiacetophenon in konz. H_2SO_4 farblos l. — *Furaldimethyl-p-tolylketon*, $OH_3C_4.CH[CH_2.CO.C_6H_4(CH_3)]_2$, weiſse, glänzende Nadeln, F. 112—113°. — *Difuraltriacetophenon*,

$$\begin{array}{l} OH_3C_4\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; \dot{C}H\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OH_3C_4\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$$

weiſse Nadeln, F. 175°. Gleichzeitig entstehen ölige Prodd., welche die Ausbeute vermindern. — *Difuraltriacetophenon*, $C_{34}H_{28}O_5$, dünne, quadratische Prismen, F. 211—212°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2248—50. 21/9. [15/8.] Bern. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

C. Harries und **G. Eschenbach**, *Über das 4.5-Diphenyloctan-2.7-dion.* Das bei der Reduktion von Benzylidenaceton (**96**. I. 703) erhaltene Prod. könnte auch ein Anlagerungsprod. von Benzylaceton an Benzylidenaceton sein. Da indessen Benzylidenaceton und Benzylaceton sich durch Natriumäthylat und andere kondensierende Mittel nicht vereinigen lassen, so bleibt es wahrscheinlich, daſs das Diketon als *4.5-Diphenyloctan-2.7-dion* aufzufassen ist. Beim Erhitzen des Diketons mit Zinkstaub und Salzs. in alkoh. Lsg. entsteht ein KW-stoff $C_{20}H_{24}$, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung eines intramolekularen Pinakons. Der als *1.2-Dimethyl-4.5-diphenylhexamethylen*, $\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2.CH.CH_3 \\ C_6H_5.\dot{C}H.CH_2.\dot{C}H.CH_3 \end{array}$, aufzufassende KW-stoff hat F. 97°, K. 270° und krystallisiert nach KLAUTSCH triklin. Bei der Oxydation mit konz. Salpeters. entsteht ein bei 125—130° schm. Gemisch zweier isomerer Dinitrobenzile, $\begin{array}{l} C_6H_4(NO_2)CO \\ C_6H_4(NO_2)\dot{C}O \end{array}$. Bei der Einw. von Brom auf das Diketon in Eisessiglsg. entsteht *Hexabrom-4.5-diphenyloctan-2.7-dion*, $\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CHBr.CO.CHBr_2 \\ C_6H_5.\dot{C}H.CHBr.CO.CHBr_2 \end{array}$, F. 190—191°, und daneben ein Gemisch von Tetra- und Pentabromaceton. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2121—27. 21/9. Berlin. I. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

C. Paal und **C. Demeler**, *Über zwei isomere Bromdiphenacyle.* Das bei der Einw. von Bromacetophenol auf Natracetessigester neben dem Phenacylessigester erhaltene bromhaltige Prod. (vgl. Paal und Hoerman, **90**. I. 273) ist ein Gemenge zweier isomerer Verbb., $C_{16}H_{13}BrO_2$, F. 161° und F. 129°. Die Verb. vom F. 161° wurde von Fritz (**96**. I. 110) durch die Einw. von Phenacylbromid auf Natriumalkoholat dargestellt und durch Reduktion in Diphenacyl verwandelt:

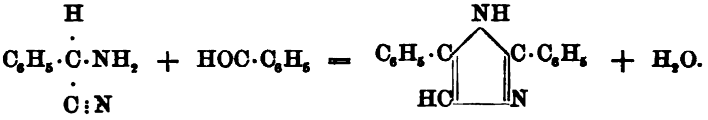
$$2C_6H_5CO.CH_2Br + NaOH = C_6H_5CO.CHBr.CH_2.COC_6H_5 + NaBr + H_2O.$$

Das gleiche Reduktionsprod. liefert auch die bei 129° schm. Substanz, die durch Kochen in alkoh. Lsg. in das höher schm. Isomere umgewandelt wird. Bei Wiederholung der Darst. des *Bromdiphenacyls* nach Fritz wurde nur das bei 129° schm. Isomere erhalten, welches nur durch längeres Kochen mit alkoh. Kalilauge teilweise in das Prod. vom F. 191° übergeht. Die Isomerie ist nur zu erklären, wenn die Verb. in einer oder in beiden Modifikationen in der Enolform vorhanden ist. Es sind hierbei vier Möglichkeiten der Strukturisomerie gegeben. Auch könnte Raumisomerie angenommen werden, z. B. nach den Formeln I. und II.

I. II.

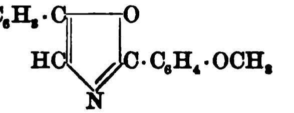
Das durch Reduktion mit Zinkstaub aus beiden Isomeren erhaltene *Diphenacyl* hat F. 145—146°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2092—97. 21/9. Erlangen.) Bodl.

Stephan S. Minovici, *Über einige aromatische Oxazole und Imidazole.* Die von E. Fischer angegebene Bildung (**96**. I. 596) von Oxazolen aus Aldehyden und Cyanhydrinen wurde benuzt für die Bereitung von Oxazolen durch Kombination von Benzaldehydcyanhydrin mit Anisaldehyd, Cuminol und Zimmtaldehyd, sowie von Anisaldehydcyanhydrin mit Bittermandelöl, Anisaldehyd, Cuminol u. Zimmtaldehyd. Auch mit Aminonitrilen kombinieren sich aromatische Aldehyde unter Bildung von Imidazolen. So entsteht aus Phenylaminoacetonitril und Bittermandelöl das β-μ-Diphenylimidazol:



Dasselbe Imidazol wird auch zus β-μ-Diphenyloxazol durch Erhitzen mit Ammoniak gewonnen.

β-Phenyl-μ-methoxyphenyloxazol:



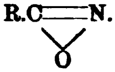
entsteht durch Behandlung gleichmolekularer Mengen Anisaldehyd und Benzaldehydcyanhydrin in äth. Lsg. mit Chlorwasserstoffgas. und hat F. 99°, K. 360°. Das Chlorid hat F. 173—174°, das Sulfat F. 225°, das Nitrat F. 116°, u. das Pikrat, F. 195°. Neben dem Oxazol entsteht bei der nämlichen Rk. auch das bei 182° schm. *Methoxybenzylidenmandelsäureamid*, $CH_3O.C_6H_4.CH:N.CO.CH.OH.C_6H_5$. Aus Anisaldehydcyanhydrin u. Benzaldehyd entstehen *β-Methoxyphenyl-μ-phenyloxazol*, F. 84—85°, u. das bei 183° schm. *Benzylidenmethoxymandelsäureamid*. Bei der Kondensation von Anisaldehydcyanhydrin mit Anisaldehyd entsteht nur das bei 145° schm. *β-μ-Dimethoxyphenyloxazol*, u. kein Amid. Aus Cuminol u. Mandelsäurenitril erhält man *β-Phenyl-μ-propylphenyloxazol*, F. 50°, K. über 360°, aus Cu-

minol und Anisaldehydcyanhydrin das *β-Methoxyphenyl-μ-propylphenyloxazol*, F. 55°, aus Zimmtaldehyd und Mandelsäurenitril das *β-Phenyl-μ-cinnamenyloxazol*, F. 62°, aus Zimmtaldehyd und Anisaldehydcyanhydrin das bei 99—100° schm. *β-Methoxyphenyl-μ-cinnamenyloxazol*. *β-μ-Diphenylimidazol*, F. 162°, erhält man sowohl durch Erhitzen von Diphenyloxazol mit alkoh. Ammoniak als auch durch Behandlung von *Phenylaminoacetonitril*, F. 55°, mit Bittermandelöl und Chlorwasserstoffgas in äther. Lsg.

Bei der Einw. von Chlor auf die alkoh. Lsg. der Oxazole wird der Oxazolring gesprengt, und es entstehen Prodd., an deren Aufbau der angewandte Alkohol teilnimmt. Die bei der Anwendung einer methylalkoholischen Lsg. erhaltene, bei 105° schmelzende Verb. $C_{16}H_{15}O_3N$ faſst der Vf. als *Phenylglyoxylmethoxybenzylamin*, $C_6H_5.CO.CO.NH.\underset{\displaystyle OCH_3}{CH}C_6H_5$ auf. Durch Kalilauge wird aus der Verb. kein Ammoniak abgespalten. Bei Anwendung von Äthylalkohol als Lösungsmittel erhält man durch Einw. von Chlor *Phenylglyoxyläthoxybenzylamin*, F. 116°. Durch Sättigung der Lsg. von Diphenyloxazol in Aceton mit Chlor und Eingieſsen in W. erhält man *Phenylglyoxylbenzamid*, $C_6H_5.CO.CO.NH.CO.C_6H_5$, F. 143°. Durch Einleiten von Chlor in die Acetonlsg. von β-Phenyl-μ-methoxyphenyloxazol entsteht *Phenylglyoxylmethoxybenzamid*, $C_6H_5.CO.CO.NH.CO.C_6H_4.OCH_3$, F. 150°. Trägt man β-μ-Diphenyloxazol in rauchende Salpetersäure ein und gieſst die Lsg. nach einiger Zeit in viel W.; so scheidet sich *Mononitrodiphenyloxazol* aus; gelbe Nadeln, F. 185°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2097—2106. 21/9. Berlin. I. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

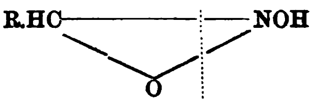
A. Hantzsch u. **Otto W. Schultze**, *Über die Isomerie der Nitrokörper*. (Zweite Mitteilung.) Phenylnitromethan besteht nach Vff. (**96**. I. 958) in zwei Isomeren. 1. *Echtes Phenylnitromethan*, $C_6H_5.CH_2.NO_2$, flüssig, in freiem Zustand stabil, ohne $FeCl_3$-Reaktion, nicht direkt Salze bildend, jedoch durch Alkalien isomerisierbar zu: 2. *Isophenylnitromethan*, $C_6H_5.(CH.NO).OH$, höchstwahrscheinlich von der Strukturformel $C_6H_5.CH\!-\!N.OH$ (CH und N durch O verbunden); fest; mit rotbrauner $FeCl_3$-Rk.; in Form von Salzen, d. i. in alk. Lsg. ausschlieſslich stabil, aber in freiem Zustande labil und dann sehr leicht in den normalen Nitrokörper zurückgehend. Auch HOLLEMANN hat den festen Isokörper unabhängig von Vff. dargestellt. Frisch dargestellt, schm. der Isokörper bei raschem Erhitzen bei 84°, nicht bei 74—76°, wie die Vff. früher angegeben haben. — *Salze des Isophenylnitromethans*. 1. *Cu-Salz*, $(C_6H_5.CH.NO.O)_2Cu$, braunrote, seideglänzende Nadeln; 2. *Hg-* und *Ag-Salz*, weiſse Nadeln. — Durch Reduktion der Isoverb. entsteht beim anhaltenden Digerieren der alk. Lsg. mit Na-Hg- oder Zn-Staub Benzaldoxim. *Farbenreaktion des Isophenylnitromethans und aller Isonitrokörper*. Digeriert man sie in äther. Lsg. oder Suspension mit trockenem HCl-Gas oder mit C_2H_5Cl, so entsteht eine himmelblaue Färbung, die namentlich beim Erwärmen deutlich erscheint. — p-Bromderivate. *p-Bromphenylnitromethan*, $Br.C_6H_4.CH_2.NO_2$, aus p-Brombenzyljodid durch Digestion mit $AgNO_2$ erhalten, besser noch durch spontane Isomerisation des Isokörpers; groſse, glänzende Krystalle, F. 60°. 100 g W. von 0° l. 0,008 g. — *Isobromphenylnitromethan*, $Br.C_6H_4.HC\!-\!N.OH$ (C und N durch O verbunden), Nadeln, F. 89—90°. 100 g W. von 0° l. 0,056 g. Geht schneller in die vorige Verb. über, als das Br-freie Prod. — Verhalten der isomeren Nitrokörper gegen Phenylisocyanat. Die beiden echten Nitrokörper werden vom Isocyanat gar nicht angegriffen, während die beiden Isonitrokörper in Bzl.- u. Chlf.-Lsg. bei 0° langsam, bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch unter Erwärmung reagieren. Es entsteht

jedoch kein Phenylcarbaminsäurederivat, sondern Diphenylharnstoff. In der Mutterlauge bleiben ölige Stoffe, vielleicht Isomere der Isocyanäther,

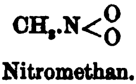


Gegenseitige Umwandlungen der isomeren Nitrokörper. Diagnostisch wertvoll ist hier die in neutraler oder schwach essigsaurer Lsg. ausgeführte $FeCl_3$-Rk., die nur bei den hydroxylierten sauren Isonitroverbb. auftritt. — A. Isomerisation der säureartigen Isonitrokörper zu den indifferenten echten Nitrokörpern.

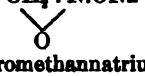
a. Im festen Zustand. Bei beiden Isokörpern beginnt die Rückverwandlung augenblicklich, wenn auch langsam, und ist nach 12 Stdn. bis nach einigen Tagen beendet. — b. Die Isomerisation in Lösung ist sowohl von der Konzentration, wie auch von der Natur des Lösungsmittels ebenso abhängig, wie es W. Wislicenus für die Isomerisation der Phenylformylessigsäure fand. Konz. Lsgg. sind stabiler, die Lösungsmittel ordnen sich nach ihrer beschleunigenden Kraft wie folgt: W.—A.—Ä.—Bzl.—Chlf. Wegen der intramolekularen Spaltung der aromatisierten Nitroparaffine bei Ggw. von SS.:



wobei HNO_2 entsteht, geht die Isomerisation nicht immer glatt vor sich. — B. Isomerisation der indifferenten echten Nitrokörper zu den säureähnlichen Isonitrokörpern. Die im freien Zustande stabilen Nitrokörper werden bei Ggw. von Alkali momentan isomerisiert. — Leitfähigkeitsbestimmungen der Salze u. der freien isomeren Nitrokörper (ausgeführt von W. Davidson) bewiesen, dafs die gröfste Geschwindigkeit der Isomerisation des Isokörpers bei 25° zehnmal schneller als bei 0° erreicht wird, dafs ferner der echte Nitrokörper gar keine Säure ist, während Isonitrokörper deutlich ausgesprochene SS., u. zwar anscheinend sogar erheblich stärker als Essigs. sind, jedenfalls ungleich stärker als CO_2 sind. Von einer Fernwirkung gewisser negativer Gruppen (NO_2; CO; $COOC_2H_5$) und des durch sie angeblich hervorgerufenen Sauerwerdens eines an C gebundenen H-Atoms kann somit keine Rede sein. Bei Salzbildung wird das Metall nicht an Stelle eines CH_2-Wasserstoffes eingesetzt, sondern an O gebunden, d. h. nach Umwandlung in die Isoverbindung. Echte Nitrokörper fungieren nur scheinbar als Säuren:

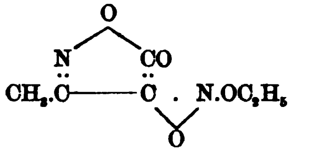


Nitromethan.



Nitromethannatrium.

Da die bisher für tautomer gehaltenen Formen der Nitrokörper beide existieren, und in den Salzen Me an O gebunden ist, so werden vermutlich auch die Nitroparaffinsalze bei der Alkylierung entweder als echte Tautomere zwei Äther oder mindestens einen O-Äther bilden. Ein solcher O-Äther wird wahrscheinlich der von Claisen als N-Äther aufgefafste Äthyläther aus Nitromethyloxazolonsilber (s. nebenstehende Formel) sein.



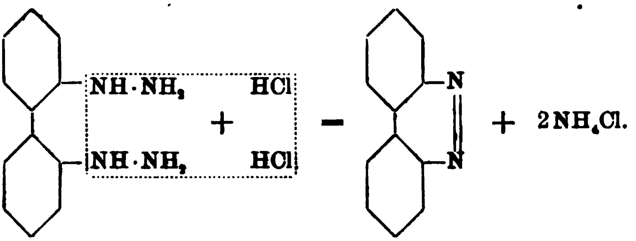
Durch die obige Strukturformel der Isonitrokörper werden endlich auch die Relationen zwischen den drei strukturisomeren Verbb.: $R.CNO_2H_2$ (dem echten Nitrokörper, dem Isonitrokörper und der Hydroxams.) klar gelegt:

$R.CH_2.N{<}{}^{O}_{O}$ $\qquad$ $R.CH.N.OH$ (with O bridge) $\qquad$ $R.C(OH){=}N.OH$

Molekulargewicht der Isonitrokörper und ihrer Salze. Es ergab sich, dafs der nach beendeter Isomerisation gebildete echte Nitrokörper das einfache, der Isokörper dagegen wahrscheinlich das doppelte Molekulargewicht besitzt. Die Salze der Isonitrokörper, bezw. ihre Ionen sind dagegen monomolekular. Hiernach gleichen die Isonitrokörper der Essigsäure.

Vergleich von Nitro- u. Isonitrokörpern einerseits mit Ketonen u. Enolen andererseits. Sowohl die echten Ketone wie auch die echten Nitrokörper, d. h. die Gruppen $CH_2.CO$ und $CH_2.NO_2$, sind an sich indifferent, sowohl gegen Alkalien, als auch gegen $FeCl_3$, beide aber werden durch Alkalien zu HO-haltigen Enolen und Isonitrokörpern mit den Gruppen (CH : O)OH und (CH.NO)OH, die allein salzbildend sind und allein die $FeCl_3$-Rk. liefern, isomerisiert. Dagegen sind zum Unterschied von den Nitroparaffinen beide Gruppierungen: $CH_2.CO$ u. CH : C. OH in freiem Zustande in gewissem Grade stabil. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2251 bis 2267. 21/9. [15/8.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) Hefelmann.

Ernst Täuber, *Über das Di-o-diamidodiphenyl.* Früher (**93**. I. 97) erwähnte Vf., dafs die Tetrazoverb. des Di-o-diamidodiphenyls durch $SnCl_2$-Lsg. teils in Carbazol teils in Diphenylen-o-dihydrazin übergeht. Unter der Annahme, dafs das Carbazol, sekundär aus dem Hydrazin entstanden sei, vers. Vf. das Hydrazin in Carbazol umzuwandeln, was mifslang. Dagegen geht das Hydrazin leicht in *Diphenylenazon* über beim Erhitzen mit wss. HCl im Druckrohr auf 150°.

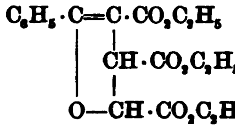


Zur Darst. des Hydrazins löst man 3,6 g Di-o-diamidophenyl in wenig W. und 8 ccm 38%ig. HCl und diazotiert mit 2,8 g $NaNO_2$ bei Eiskühlung. Die Tetrazolsg. läfst man in Na_2SO_3-Lsg. einfliefsen, erwärmt die gelbe Lsg. auf 60°, zersetzt mit 60 ccm 50%ig. Essigs. und entfärbt mit Zn-Staub. Die farblose Lsg. wird rasch auf 100 ccm eingedampft, mit 100 ccm konz. HCl versetzt und das sich bildende salzsaure Salz, glänzende Blättchen, gesammelt. Das freie Hydrazin fällt aus der salzsauren Lsg. zunächst harzig und wird aus Bzl. in gelben Blättchen, F. 110°, rein erhalten; unbeständig, ll. in Chlf., A. u. h. Bzl., unl. in PAe. Das *Sulfat*, $C_{12}H_{14}N_4 . H_2SO_4 + 2H_2O$, swl. Tafeln. Im Druckrohr mit 20%ig. HCl auf 150° erhitzt, liefert das Hydrazin quantitativ Phenazon; durch Sd. mit Eg. die *Diacetylverbindung* des Diphenylen-o-dihydrazins, farblose Krystalle. Beim Erhitzen über 240° ensteht hieraus Phenazon und Acetamid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2270—72. 21/9. [6/8.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) Hefelmann.

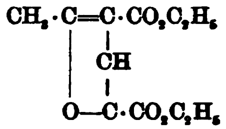
Siegfried Ruhemann und **C. G. L. Wolf,** *Beiträge zur Kenntnis der β-Ketonsäuren.* Teil II. (Vgl. **96**. I. 1226.) Bei der Einw. der Natriumverb. von Benzoylessigsäureäther auf Chlorfumarsäureäther entsteht eine ölige Verb., K_{20}. 242—245°, welche wahrscheinlich als *Phenyldihydrofurfurantricarbonsäureäther*, Formel I., aufzufassen ist. Bei der Einw. von Ätzkali entsteht eine bei 172° schm. S., $C_{13}H_{12}O_6$,

die als Acetophenyläpfels. anzusehen ist u. die Formel $\begin{matrix}C_6H_5.C(OH):CH.CH.COOH \\ \qquad\qquad\qquad CH(OH)COOH\end{matrix}$ besitzt. Durch NH_3 wird der Ä. in eine bei 185—186° schm. Verb., $C_{15}H_{18}N_2O_5$, übergeführt. Durch die Einw. der Natriumverb. von Methylacetessigsäureäthyläther auf Chlorfumarsäureäther entsteht eine bei 132° schm. Verb. der Formel II., der

I.

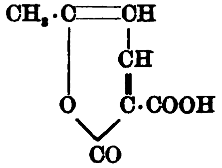


II.

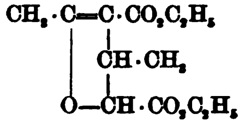


Methylfurfurandicarbonsäureäther, bei dessen Verseifung eine Spaltung des Furfuranringes eintritt. Es ensteht *Methylhydroxycumalin*, Formel III., welches zusammen mit seinem Hydrierungsprod., der Dihydroxys., $CH_3.C(OH):CH.CH:C(OH)COOH$, Krystalle der Formel $3C_6H_4O_4.C_6H_6O_2$ bildet. Diese Krystalle sind monoklin (a : b : c = 1,1925 : 1 : 1,2369; α = 94° 8′; β = 104° 44′; γ = 79° 3′). — Bei der Einw. von Natriumacetessigester auf α-Chlorkrotonsäureäthylester entsteht ein Öl der Formel $C_{12}H_{18}O_5$, K_{16}. 160—162°, $D^{19}{}_{19}$. 1.0986. Die Verb. giebt mit Ammoniak kein Pyridin-

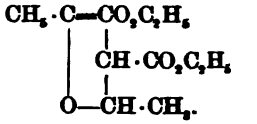
III.



IV.



V.



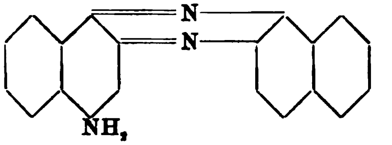
derivat, sondern ein Monamid, $C_{10}H_{15}NO_4$, F. 169—170°. Daraus folgt, dafs die Verb. nicht die Formel IV., sondern die Formel V. besitzt. Bei der Einw. von Brom auf die Verb. $C_{12}H_{18}O_5$ entsteht ein Bromderivat der Formel $C_{12}H_{17}BrO_5$, und dessen Bildung spricht gegen die Formel $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5 \\ CH_3.CH:C.CO_2C_2H_5\end{matrix}$ für die Verb. $C_{12}H_{18}O_5$. (J. Chem. Soc. London **69**. 1383—94. Sept. Cambridge. Gonville and Cajus College.)

Bodländer.

Ernst Täuber und **Franz Walder**, *Zur Kenntnis der γ-Amidonaphtolsulfonsäure.* γ-Amidonaphtolsulfos., durch Verschmelzen der 2-Amidonaphtalin-6,8-disulfos. mit Alkalien entstehend, kombiniert sich mit Diazoverbb. sowohl in schwachs. wie auch in alkal. Lsg. zu Azofarbstoffen, welche zum Teil wertvolle tinktorielle Eigenschaften besitzen. Die γ-Amidonaphtolsulfos. betrachtet man allgemein als *2-Amido-8-oxynaphtalin-6-monosulfosäure*; um aber einen sicheren Beweis für diese Annahme zu bringen, ersetzten Vff. die NH_2-Gruppe durch die Hydrazingruppe und diese wieder durch H. Hierbei entstand 1-Oxynaphtalin-3-monosulfosäure und aus letzterer mit Na-Hg reines α-Naphtol im Sinne obiger Anschauung. Die citronengelbe Diazoverb. der γ-Säure geht durch Einw. von Alkalien sofort in einen intensiv blauen Farbstoff über, ohne dafs N-Entw. eintritt. — Die γ-Amidonaphtolsulfosäure, weifse Nadeln, swl. in k. und h. W., bildet ll. Alkali- und Erdalkalisalze; das Pb-Salz, swl. seidenglänzende Nadeln, enthält aq. Reduziert ammoniakal. Ag- und Cu-Lsgg. HNO_2 erzeugt swl. gelbe Nadeln von Diazosulfos., ohne zu nitrosieren. Durch Einw. von Alkalien entsteht ein *tiefblauer Farbstoff*, $(C_{12}H_8N_2SO_4)_n$, von der gleichen Prozentzus. wie die Diazosulfos. Der Farbstoff ist swl. in W., leichter l. in Alkalien; k. konz. oder rauchende H_2SO_4 verändern denselben nicht. — Durch s. $SnCl_2$-Lsg.

wird die *γ-Diazonaphtolsulfosäure* leicht in *γ-Hydrazinnaphtolsulfosäure*, $C_{10}H_{10}N_2SO_4$, verwandelt; Nadelbüschel, swl. in k. W., leichter löslich in h. W.; lichtempfindlich, kuppelt sich leicht mit Diazoverbb. zu Azofarbstoffen. Reduziert Fehling'sche und saure Cu^{II}-Lsgg. unter N-Entw. und Bildung von 1-Oxynaphtalin-3-monosulfos. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2267—70. 21/9. [6/8.] Berlin. Technolog. Institut der Univ.)
Hefelmann.

O. Fischer u. **R. Albert**, *Zur Kenntnis der Naphtazine.* Durch die Einw. von Naphtochinon in Eg. auf 2:3-Naphtylendiamin wurde ein bei 240° schm., in bräunlichgelben Nadeln krystallisierendes *α-β₁-β-β-Naphtazin* dargestellt, welches sich in Eg. mit schwach gelbroter Farbe ohne Fluorescenz und in Benzol mit gelbgrüner Fluorescenz l. und dadurch von dem symmetrischen Naphtazarin von Matthes (**90**. II. 58), F. 242—243°, wesentlich unterscheidet. Neben letzterem entsteht, wie Fischer und Junk (**93**. I. 525) nachgewiesen haben, bei der Einw. von *α*-Nitroso-*β*-naphtylamin auf *β*-Naphtylamin bei Ggw. von salzsaurem *β*-Naphtylamin ein bei 296° schm. Prod., dem früher die Formel $C_{30}H_{17}N_3$ zugeschrieben wurde. Bei nochmaliger Unters. wurde für dieses Prod. die Formel $C_{30}H_{19}N_3$ nachgewiesen, da dasselbe durch Erhitzen mit Eg. und konz. HCl auf 250° in *β*-Naphtylamin und ein Oxynaphtazin gespalten wurde. Letzteres wurde durch Erhitzung mit Zinkstaub in das bei 242—243° schm. symmetrische Naphtazin von Matthes verwandelt. Es bildet sich wahrscheinlich zuerst aus Nitroso-*β*-naphtylamin u. *β*-Naphtylamin symmetrisches Naphtazin und aus diesem und *β*-Naphtylamin das *Naphtalido-symm.-naphtazin*, F. 296°. — Bei der Einw. von *α*-Naphtylamin auf Nitroso-*β*-naphtylamin entsteht neben dem bei 275° schm. unsymmetrischen *α-β*-Naphtazin ein bei 325° schm., in hellgelben Nädelchen krystallisierendes Prod. der Formel $C_{20}H_{13}N_3$, welches eine primäre Amidogruppe enthält, da es diazotierbar ist; durch HCl wird die Verb. in NH_3 u. dasselbe Oxynaphtazin gespalten, welches auch bei der Spaltung des Naphtalidonaphtazins, F. 296°, entsteht. Es geht hieraus hervor, dafs die Verb. ein *α-Amido-symm.-naphtazin* der nebenstehenden Formel ist.



Bei der Einw. von *β*-Naphtylamin auf das Amidonaphtazin entsteht das bei 296° schm. Naphtalidonaphtazin und ergiebt sich hierdurch für letzteres eine analoge Konstitution. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2086 bis 2091. 21/9. Erlangen.)
Bodländer.

Ernst Fraenkel, *Untersuchungen über das α-β-Dimethylchinolin.* *α-β*-Dimethylchinolin, $C_9H_5N(CH_3)_2$, F. 67°, wurde nach den Angaben von Rhode u. von Friedländer u. Eliasberg (**92**. II. 166) in der Absicht dargestellt, die Bromierung eines in *β*-Stellung substituierten Chinolins zu untersuchen und zur *α-β*-Chinolindicarbons. zu gelangen. Das Jodmethylat, $C_9H_5(CH_3)_2N{<}^{CH_3}_{J}$, F. 218°, wird durch Kalilauge zers., und das Prod. geht mit Salzs. in das Chlormethylat über. Läfst man aber das Einwirkungsprod. an der Luft stehen, oder oxydiert man es mit Ferricyankalium in alk. Lsg., so erhält man aus der ursprünglich abgeschiedenen quaternären Base $C_9H_5(CH_3)_2N{<}^{CH_3}_{OH}$ wahrscheinlich zunächst eine Alkylidenbase, $C_9H_5(CH_3)_2N:CH_2$, die dann in ein *Chinolon*, $C_9H_4(CH_3)_2(NCH_3)O$, das *α-β-Dimethyl-n-methyl-γ-chinolon*, F. 80°, übergeht. Daneben entstehen viel Farbstoffe. Bei der Oxydation des Dimethylchinolins mit Chroms. entsteht keine Dicarbons., sondern nur Chinaldin-*β*-carbons., F. 235—238°, während bei der Oxydation durch Permanganat nur Oxals., CO_2 u. NH_3 entstehen. Eine direkte Bromierung des *α-β*-Dimethylchinolins gelang nicht. Es wurde daher zunächst das Dimethylchinolin nitriert, wobei nur ein Mono-

nitroprod. entsteht, welches wahrscheinlich als *ana-Nitro-α-β-dimethylchinolin*, F. 95°, anzusehen ist. Das bei dessen Reduktion erhaltene *ana-Amido-α-β-dimethylchinolin*, F. 125—130°, giebt nur mit einem Äquivalent einer S. Salze. Die Acetylverb. hat F. 190—195°, das Jodmethylat zers. sich bei 220°. Bei der Bromierung des Amidoderivates entsteht ein bei 154° schm. Dibromderivat, wahrscheinlich das *o-p-Dibrom-ana-amido-α-β-dimethylchinolin*, $C_9H_3Br_2NH_2(CH_3)_2N$. Bei der Sulfonierung des α-β-Dimethylchinolins entstehen zwei Sulfonss., eine o- und eine ana-Sulfonsäure. (Inaugural-Dissertation. Freiburg i. B. Eingesandt vom Vf.) BODLÄNDER.

A. Tschirch, *Über die Harze.* Vf. behandelt in einem Vortrage die Ergebnisse der von ihm und seinen Schülern LÜDY, TROG, SIECK, OBERLÄNDER, BAUER, HOHENADEL, MJÖN, LUZ, BALZER und DIETERICH ausgeführten Harz- und Gummiharzunterss. (vgl. **93**. I. 751 u. II. 333. 615; **94**. I. 52. 690. 1111 u. II. 330; **95**. I. 352 u. II. 239. 500. 1089. 1170; **96**. II. 184. 713). (Naturforscherverss. Frankfurt a/M. [21/9.*]; Pharm. Centr.-H. **37**. 664—65. 1/10.) v. SODEN.

Analytische Chemie.

Frederic P. Dewey, *Die gegenwärtige Genauigkeit chemischer Analysen.* Vf. stellt Parallelanalysen, welche von verschiedenen Analytikern bei gleichen Objekten nach gleichen oder verschiedenen Verff. erhalten worden sind, nach Angaben der amerikanischen Journallitteratur u. nach persönlicher Wahrnehmung zusammen, um zu zeigen, wie gering die Übereinstimmung von Analysen in der Praxis ist. Die Beispiele beziehen sich auf die Bestimmung von Mn in Stahl, P in Roheisen, und P_2O_5 in Düngemitteln, Cu in Erzen, Au u. Ag in Kupfermaterialien, K_2O in Chlorkalium u. auf Gesamtanalysen von Bodenarten. Das lehrreiche Bild ist leider wenig erfreulich; denn selbst bei einfachen Bestimmungen nach vereinbarten, offiziellen Methoden treten Fehler auf, welche weit über die zulässige Grenze herausgehen. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 808—18. Sept. [14/7.].) HEFELMANN.

Schneider und **Gaab**, *Zur Bestimmung der Borsäure.* Bors. ist mit Alkoholdämpfen so flüchtig, dafs 100 ccm einer $^1/_2$%ig. mit absol. A. dargestellten Lsg. derselben, aus einem hängenden Kolben ganz im Wasserbade destilliert, vollkommen übergehen, ohne dafs nennenswerte Mengen Bors. (welche durch Zugeben von weiteren 25 ccm A. und Destillieren sicher überdestillieren) zurückbleiben. Zur Bestimmung der Bors. in Verbandstoffen extrahiert man dieselben daher mit sd. absol. A., filtriert und destilliert ab. Das Destillat dampft man mit Sodalsg. ein und bestimmt die Bors. in bekannter Weise. Bei Unters. von frischem gehackten Fleisch wird dasselbe im geschlossenen Becherglase auf dem Wasserbade gekocht, dann k. fein zerrieben und zur Bindung des W. mit viel wasserfreiem Na_2SO_4 verrieben. Das pulverige Gemisch wird dann mit sd. absol. A. extrahiert, abfiltriert, ausgewaschen und die Filtrate destilliert. (Naturforscherverss. Frankfurt a./M. [23/9.*]; Pharm. Centr.-H. **37**. 672—73. 1/10.) v. SODEN.

Charlotte Fairbanks, *Jodometrische Methode zur Bestimmung des Phosphors im Eisen.* Nach GOOCH und Vf. (**96**. II. 758) wird MoO_3 durch HJ zu Mo_2O_5 reduziert in saurer Lsg., während in alkal. Lsg. das Reduktionsprod. durch J-Lsg. wieder zu MoO_3 reoxydiert wird:

In saurer Lsg.:

$$2MoO_3 + 2HJ = Mo_2O_5 + J_2 + H_2O.$$

In alkal. Lsg.:

$$Mo_2O_5 + J_2 + H_2O = 2MoO_3 + 2HJ.$$

Behandelt man den gelben Mo-Nd. ($24MoO_3.P_2O_5.3(NH_4)_2O.2H_2O$ mit 1,794 % P) mit KJ-Lsg. bei Ggw. von konz. HCl unter gewissen Kautelen, neutralisiert die Lsg. mit Na_2CO_3-Lsg. und titriert mit N.-J-Lsg.; so läfst sich P genau bestimmen. — Zur Ausführung löst man 3 g Eisen in HNO_3, führt allen P durch wenig $KMnO_4$ in H_3PO_4 über, nimmt den Überschufs durch eine geringe Menge Weins. weg, neutralisiert mit NH_3, bis ein Nd. oder eine Rotweinfarbe auftritt, macht dann die Lsg. mit verd. HNO_3 wieder sauer, bis sie bernsteingelb und klar ist, erwärmt die 150 bis 300 ccm betragende Lsg. auf 85° C., fügt 40 ccm Mo-Lsg. hinzu, filtriert den gelben Nd. auf einem Asbestfilter ab u. wäscht denselben erst mit 10 %ig. HNO_3, zuletzt mit 1 %ig. KNO_3-Lsg. aus. Man setzt den GOOCH-Tiegel nun in einen Trichter ein, letzteren in einen 100 ccm-Kolben, l. den gelben Nd. mit einer Mischung von 5 ccm konz. HNO_3 und 10 ccm W., fügt 25 ccm konz. HCl u. 0,5 g KJ hinzu (bei mehr als 0,006 g P etwas mehr KJ) und dampft die Lsg. von 40 ccm bis auf 25 ccm ein. Um Verluste hierbei zu vermeiden, wird der Kolben (Fig. 86) mit einem verkürzten Zweikugeltrockenrohr versehen. Die reduzierte Lsg. wird mit 1 g Weins. versetzt, in eine Literflasche übergespült u. mit einer bereitgehaltenen J-Lsg. (8 ccm) versetzt. Die Flasche trägt einen paraffinierten, doppelt durchbohrten Kaukschukstopfen, deren eine Bohrung ein mit KJ-Lösung beschicktes WILL-VARRENTRAPP-Rohr und deren andere ein verschliefsbares Einfüllrohr zum Einbringen des $NaHCO_3$ trägt. Nachdem die Lsg. alkal. geworden ist, verschliefst man den Kolben, läfst $1^1/_2$ Stunden im Dunkeln stehen und titriert mit As_2O_3-Lsg. das überschüssige J zurück. Um die Spuren des entstandenen $NaJO_3$ zu berücksichtigen, säuert man nach vollendeter Titration mit As_2O_3 die Lsg. an und titriert mit $Na_2S_2O_3$ das frei gewordene J zurück. — Beleganalysen sehr befriedigend. Es ist besonders darauf zu achten, dafs man vor dem Neutralisieren der reduzierten MoO_3-Lsg. die J-Lsg. zusetzt, da alk. Mo_2O_3-Lsg. leicht reoxydiert wird, was grofse Fehler verursachen kann. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **2**. 181—85. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) HEFELMANN.

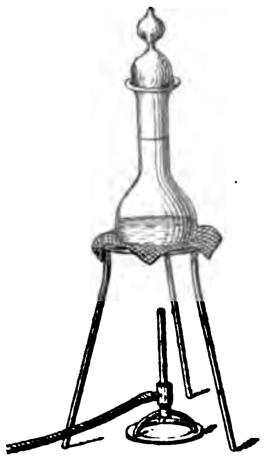


Fig. 86.

C. W. Foulk, *Über die Wirkung eines Überschusses an Reagens bei der Fällung des Bariumsulfats.* Die ausgedehnten Verss. des Vfs. führten zu folgenden Schlufsfolgerungen: 1. Bei Fällung eines Ba-Salzes mit H_2SO_4 bei Ggw. von HCl ist ein grofser Überschufs an H_2SO_4 erforderlich. — 2. Der Überschufs mufs um so gröfser sein, je mehr HCl zugegen ist. — 3. Der Überschufs mufs um so gröfser sein, je eher man den Nd. filtriert. Ein sehr grofser Überschufs scheint sofortige Ausfällung zu bewirken. — 4. Während $BaSO_4$, erhalten bei Fällung von Ba-Salzen mit H_2SO_4, gutes kryst. Korn zeigt und leicht abzufiltrieren ist, ist das durch Fällung aus Sulfaten bei Ggw. von HCl durch Ba-Salze gefällte $BaSO_4$ sehr fein und geht leicht durchs Filter. — 5. Im allgemeinen ist zur Fällung von H_2SO_4 durch $BaCl_2$ bei Ggw. von HCl ein grofser Überschufs an $BaCl_2$ nötig. — 6. Der $BaCl_2$-Überschufs sei proportional dem Gehalt an freier HCl. — 7. Je gröfser der Gehalt an freier HCl ist, um so körniger und kryst. fällt $BaSO_4$ aus. Bei Ggw. grofser Mengen von HCl mufs die Lsg. ganz konz. sein. — 8. So gefälltes $BaSO_4$ ist durch okkludiertes, nicht auswaschbares $BaCl_2$ verunreinigt, das erst durch mehrmaliges Behandeln des gekühlten $BaSO_4$ mit sd. W. entfernt werden kann. Oft ist 3—4maliges Auskochen

mit W. und darauffolgendes Glühen nötig. — 9. Sowohl bei der Fällung von Ba mit H_2SO_4 wie von H_2SO_4 mit Ba werden unter gleichen Bedingungen sehr gut übereinstimmende Resultate erzielt, allein diese Werte können ganz falsch sein, weil das Filtrat beim Versetzen mit dem Fällungsmittel völlig klar bleiben kann u. doch nur 90% des Vorhandenen gefällt zu sein brauchen. (J. Am. Chem. Soc. **18**. 793 bis 807. Sept. [6/7.] Columbus, Ohio. Metallurg. Lab. of the Ohio State Univ.) Hefelm.

James Otis Handy, *Aluminiumanalyse.* Das beste Al des amerikan. Handels enthält: 99—99,9% Al; 0,3—0,05% geb. u. graphitisches Si; 0,5—0% Cu; 0,2—0% Fe; zuweilen kommt auch C im Al vor. Al zweiter Sorte zeigt 96—98% Al, u. der Rest besteht aus Si und Fe. In der Al-Industrie machen sich aufser der Prüfung des met. Aluminiums folgende Analysen nötig: Die von Legierungen des Al mit Cu, Ni, Mn, Cr, W, Zn und Ti; die von Aluminiumloten mit Sn, Zn u. P und endlich Analysen von Aluminiumhydrat, Bauxit, Elektrodenkohle, HF und Fluoriden. — 1. Analyse des Handelsaluminiums mit 95—99,9% Al. Als Lösungsmittel empfehlen sich vor allem 8%ig. HCl, 33%ig. NaOH-Lsg. und „Säuremischung" aus 100 ccm HNO_3 (D. 1,42), 300 ccm HCl (D. 1,2) und 600 ccm H_2SO_4 (25%ig). Letzteres Agens empfiehlt sich besonders, weil es oxydierend wirkt, SiH_4-Verluste ausschliefst und die Kiesels. rasch dehydratisiert. — Si, Cu und Fe. Man löst 1 g Al-Späne in 30 ccm „Säuremischung" und kocht das Gemisch in einer Porzellanschale ein, bis Al-Sulfat auskrystallisiert. Nach dem Erkalten fügt man 75—100 ccm W. und 10 ccm 25%ig. H_2SO_4 hinzu, sd., bis alles Al-Sulfat gel. ist, fügt Fe- und Cu-freies Zn-Pulver hinzu, erwärmt bei 60—70°, bis alles Zn gel., Fe^{III} reduziert u. Cu gefällt ist. Man filtriert vom SiO_2 und Cu ab und titriert Fe mit $KMnO_4$-Lsg. Cu wird vom Filter mit k. 15%ig. HNO_3 gel., die salpetersaure Lsg. nach Neutralisieren mit Na_2CO_3 mit KCN titriert. Die auf dem Filter ungel. bleibende SiO_2 wird getrocknet, geglüht und mit 1,000 g Na_2CO_3 geschm., das Na-Silikat mit verd. H_2SO_4 zers. u. auf der Eisenplatte abgeraucht. Die SiO_2 wird darauf abfiltriert, getrocknet, geglüht, gewogen und mit HF auf Reinheit geprüft. — Graphitisches Si. Man l. 1 g Al in 30 ccm 30%ig. HCl in einer Pt-Schale, fügt 2 ccm HF hinzu, rührt um, filtriert die Lsg., trocknet, verbrennt Nd. samt Filter, glüht u. schm. den Rückstand mit Na_2CO_3 und verfährt weiter wie bei der Bestimmung des Gesamt-Si. Die SiO_2 wird auf Si berechnet. — Na. Kommt nur als zufällige Verunreinigung bis zu 0,2% im Al vor. Man l. 1 g Al in HNO_3 (D. 1,3) und etwas HCl, verjagt alle HCl, spült die Lsg. in eine Pt-Schale, verdampft zur Trockne, erhitzt bis zum Auftreten nitroser Dämpfe, verreibt den Rückstand mit 1 g NH_4Cl u. 8 g $CaCO_3$, erhitzt das Gemisch in einem grofsen, bedeckten Pt-Tiegel, laugt die geglühte M. mit W. aus, entkalkt den wss. Auszug durch mehrmaliges Eindampfen mit $(NH_4)_2CO_3$ und verdampft das Filtrat vom $CaCO_3$ mit HCl, verjagt die NH_4-Salze u. wägt das rückständige NaCl. — C. Nach Moissan's Verf. für die C-Bestimmung im Eisen. — N. Nach Moissan's Verf. Al soll, wenn es beim Umschm. überhitzt wird, sich mit N verbinden. — Al. Man l. 1 g Metall in 50 ccm 33%ig. HCl auf u. verdampft die Lsg. in der Pt-Schale vorsichtig zur Trockne. Man nimmt den Rückstand mit 10 ccm HCl u. 75 ccm W. auf, spült in ein Becherglas über, verdünnt auf 250 ccm, sättigt die Lsg. mit H_2S, filtriert vom Nd. ab, verjagt H_2S im Filtrat, oxydiert letzteres durch Sd. mit HNO_3, kühlt ab und verd. auf 500 ccm. 50 ccm der Lsg. werden mit wenig überschüssigem NH_3 gefällt, 20 Minuten gekocht, der Nd. absitzen gelassen, durch Dekantieren ausgewaschen, getrocknet, heftigst geglüht und gewogen. — Schliefslich giebt Vf. noch Ausführungsvorschriften für die Analyse zahlreicher Al-Legierungen und Ausgangsmaterialien für die elektrolyt. Al-Darstellung. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 766—82. September. [30/6.].) Hefelmann.

Schlufs der Redaktion: den 13. Okt. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 19. 4. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. J. Constam u. **A. v. Hansen**, *Elektrolytische Darstellung einer neuen Klasse oxydierender Substanzen.* Vff. suchten analog der Darst. von überschwefelsauren Salzen durch Elektrolyse überkohlensaure Salze, $MeCO_3—MeCO_3$, aus neutralen Carbonaten zu gewinnen. Es gelang dies zunächst bei K_2CO_3. Zur Darst. wurde eine gesättigte K_2CO_3-Lsg. unter Anwendung einer Thonzelle als Diaphragma, eines Platindrahtes als Anode u. eines gröfseren Platinbleches als Kathode elektrolysiert. Wurde die Temperatur unter —10° gehalten, am besten auf —15°, so hörte die O-Entw. an der Anode fast völlig auf, u. an Stelle des erst abgeschiedenen $KHCO_3$ bildete sich ein himmelblaues, amorphes Pulver. Zur Erzielung guter Ausbeute war die K_2CO_3-Lsg. stets gesättigt zu halten. Die Stromdichte, bei den Verss. von 1—300 Amp. pro 1 □dcm Kathodenfläche variiert, schien die Ausbeute nicht wesentlich zu beeinflussen, obwohl bei höherem ND_{100} der Gehalt des Prod. an *Percarbonat* höher zu sein schien. Das blaue Pulver, rasch abgesaugt, auf Thonplatten aufgestrichen, trocknete über P_2O_5 zu einem bläulichweifsen, sehr hygroskopischen Pulver ein, einem Gemenge von $K_2C_2O_6$ und K_2CO_3. $K_2C_2O_6$ zerfällt schon bei gelindem Erwärmen in $K_2CO_3 + CO_2 + O$, in eiskaltem W. ohne Zers. l., durch W. von Zimmertemperatur zers. zu $2KHCO_3 + O$, l. in A. Jodkaliumstärkelsg. mit festem Percarbonat versetzt, wird erst auf Zugabe von S. gebläut, Bläuung tritt indes auch ohne S. ein, wenn die Lsg. zuvor bis etwa 0° abgekühlt ist. PbS wird durch Percarbonatlsg. schnell zu $PbSO_4$, Indigo wird entfärbt, Wolle, Seide und Baumwolle gebleicht, MnO_2 u. PbO_2 werden unter heftiger Rk. reduziert zu $MnCO_3$, bezw. $PbCO_3$, Ag_2O wird zu Ag_2CO_3, mit verd. KOH-Lsg. setzt sich Percarbonat um zu $2K_2CO_3 + H_2O_2$, mit H_2SO_4 zu $K_2SO_4 + 2CO_2 + H_2O_2$. Ein Gemenge von Bicarbonat und Superoxyd kann nach Ansicht der Vff. in dem Percarbonat nicht vorliegen, da in ihm stets $>41\%$ CO_2, $<39,5\%$ K und 5—7% O gefunden wurde; bei Ggw. von Superoxyd hätte CO_2 niedriger ausfallen müssen. Vff. beschreiben noch ausführlich die Analyse des Präparates. Na- u. NH_4-Percarbonat konnte wegen geringer Löslichkeit der Carbonate bei tiefen Temperaturen noch nicht elektrolytisch abgeschieden werden; Vff. suchen sie aus den Superoxyden und CO_2 synthetisch zu gewinnen. Rb-Percarbonat wurde als weifses, sehr hygroskopisches Salz erhalten. (Z. Elektrochemie **3**. 137—44. 5/10. Analyt.-chem. Lab. Polytechnikum Zürich.) SCHMITZ-DUMONT.

Paul Walden, *Über den Einflufs der Bindung auf das optische Drehungsververmögen.* Es wurde für eine Anzahl von Verbindungspaaren der Einflufs des Austritts von zwei Wasserstoffatomen, resp. des Eintritts einer Doppelbindung auf D, Molekularvolum, Brechungsindices, Dispersion u. Drehungsvermögen bestimmt. Die Unterss. erstreckten sich auf folgende Verbb.: n-Buttersäureamylester und Krotonsäureamylester, Isobuttersäureamylester und Methakrylsäureamylester, Bernsteinsäureamylester und Fumarsäureamylester, Chlorbernsteinsäureamylester und Chlorfumarsäureamylester, Methylbernsteinsäureamylester und Mesakonsäureamylester, Tricarballylsäureamylester und Akonitsäureamylester, Hydrozimmtsäureamylester, Zimmt-

säureamylester und Phenylpropiolsäureamylester, α- und β-Naphtoësäureamylester. Die Doppelbindung bewirkt eine Zunahme des D, resp. Abnahme des Molekularvolums, eine abnorme Molekularrefraktion, die gröfser ist als die berechnete u. gröfser als die der zugehörigen gesättigten Verb. zukommende, eine starke Steigerung der molekularen Dispersion und eine erhebliche Zunahme der optischen Drehung. Die dreifache Kohlenstoffbindung hat eine analoge, aber eine schwächere Wirkung als die doppelte. Die Naphtalinderivate zeigen Anomalien in der Refraktion, Dispersion und Drehung; letztere ist namentlich bei deu β-Naphtalinderivaten sehr grofs. Die aus den Konstanten von J. Traube berechneten Werte der Molekularvolume sind den gefundenen nahe gleich. (Z. Physik. Chem. **20**. 569—85. 11/9. Riga. Polytechnikum.)

Bodländer.

Louis Kahlenberg und **Oswald Schreiner**, *Über Borsäure und ihre Salze* Die Gefrierpunktserniedrigung einer wss. Lsg. von Borsäure ist dieselbe, wenn man sie durch Auflsg. äquivalenter Mengen H_3BO_3, HBO_2 oder $H_2B_4O_7$ darstellt. Daraus schliefsen die Vf., dafs die Lsg. Moleküle H_3BO_3 enthält. [Moleküle HBO_2 würden genau dieselbe Gefrierpunktserniedrigung geben. Ref.] In Bezug auf Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit verhält sich eine Boraxlsg. ebenso, wie eine Lsg. von gleicher Zus., die aus Borsäure und Ätznatron hergestellt worden ist. Aus der Veränderung der Leitfähigkeit von Boraxlösungen bei der Verdünnung glauben die Vff., schliefsen zu dürfen, dafs in den konz. Boraxlsgg. Anionen enthalten sind, in denen mehr als ein Atom Bor vorhanden ist. Mit Hilfe der Tower'schen Mangansuperoxydelektroden glauben die Vff. den Nachweis erbracht zu haben, dafs in den Lsgg. von Natriummetaborat, $NaBO_2$, nur wenig Hydroxylionen vorhanden sind. Indessen läfst sich aus den Versuchsresultaten nicht ersehen, worauf dieser Schlufs sich stützt. — Es wurden ferner Beobachtungen der Gefrierpunktserniedrigungen von Boraxlsgg. angestellt, die wechselnde Mengen Mannit enthielten, sowie Leitfähigkeitsbestimmungen an Boraxlsgg., die mit Mannit, Erythrit, Glycerin und Glykol versetzt waren. Die Versuchsergebnisse werden auf Grund der Annahme gedeutet, dafs in den Lsgg. komplexe Moleküle und komplexe Anionen vorhanden sind. (Z. Physik. Chem. **20**. 547—68. 11/9. Madison. Univ. of Wiskonsin.) Bodländer.

Ad. Blümcke, *Einiges über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen.* Es wurden Lösungen von mehreren Salzen in den überschmolzenen Hydraten von Natriumthiosulfat und Natriumacetat hergestellt. Diese Lsgg. in Lösungsmitteln, die sich im labilen Zustande befinden, verhalten sich nicht anders als Lsgg. in stabilen Lösungsmitteln. Es gelang auch, monokline Krystalle in den unterkühlten Hydraten anschiefsen zu lassen, ohne dafs dadurch die Erstarrung der monoklinen Hydrate eingeleitet wurde; so krystallisierte Natriumthiosulfat aus der Schmelze von Natriumacetat, ohne dafs die Schmelze erstarrte. Bei Beobachtungen am Eiskalorimeter glaubt der Vf., einmal beobachtet zu haben, dafs sich Eis längere Zeit bei einem Druck im labilen festen Zustande erhält, bei welchem es bei Ggw. von fl. W. sofort schmelzen würde. — Für die labilen Gleichgewichtszustände giebt der Vf. Kurven an einem räumlichen Koordinatensystem. (Z. Physik. Chem. **20**. 586—92. 11/9. Nürnberg. Kreisrealschule.) Bodländer.

J. M. Lovén, *Zur Theorie der Flüssigkeitsketten.* Planck hat die Potentialdifferenzen berechnet, die zwischen zwei einander berührenden Lsgg. verschiedenartiger Elektrolyte bestehen, hat aber dabei nur den Fall berücksichtigt, dafs die Ionen sämtlich gleiche Valenz besitzen. Der Vf. hat die nämliche Aufgabe auch für den Fall gelöst, dafs die Elektrolyte Ionen verschiedener Valenz enthalten, mufste aber sich dabei auf isosmotische Lsgg. beschränken und auf den Fall, dafs zwei in einander diffundierende Lsgg. dasselbe einwertige Ion enthalten, und das Kation der einen einwertig das der anderen zweiwertig sei. Die gefundenen Formeln wurden

experimentell geprüft an den Lsgg. von HCl gegen $BaCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $ZnCl_2$. Die gefundenen Werte sind bei den verdünnten Lsgg. nur um 6% gröfser als die berechneten, bei den konzentrierteren um etwa 30%. Die Dissociation mufste bei den Berechnungen als vollständig angenommen werden, weil für unvollkommene Dissociation die Berechnung kaum durchführbar ist. (Z. Physik. Chem. **20**. 593—600. 11/9. Lund. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

F. M. Raoult, *Einflufs der Temperatur des Kühlbades auf die kryoskopischen Messungen.* Die durch Eisbildung bewirkte Erwärmungsgeschwindigkeit ist nur sehr ungenau mefsbar, und deshalb läfst sich die von NERNST und ABEGG versuchte Einführung eines Korrektionsgliedes für diese Erwärmungsgeschwindigkeit bei der Berechnung des wahren Gefrierpunktes nicht fehlerfrei bewerkstelligen. Dem Vf. erscheint es genauer, die wahre Gefriertemperatur aus zwei oder drei Bestimmungen der scheinbaren Gefriertemperatur derselben Fl. zu berechnen, wenn man bei gleicher Rührgeschwindigkeit und gleicher Unterkühlung die Temperatur des Kühlbades variiert. Obwohl ein Einflufs der Temperatur des Kühlbades auf die Gefrierpunktserniedrigung besteht, der in jedem einzelnen Falle gemessen und in Rechnung gebracht werden kann, ist diese Korrektur überflüssig, wenn es sich darum handelt, den Einflufs der Konzentration auf die Gefrierpunktserniedrigungen desselben Körpers oder die Beziehungen zwischen den Gefrierpunktserniedrigungen verschiedener Körper zu ermitteln, da im ersteren Falle gar keine, im zweiten eine sehr kleine Korrektur anzubringen wäre. (Z. Physik. Chem. **20**. 601—4. 11/9. Grenoble.) BODLÄNDER.

Thaddaeus Estreicher, *Über das Verhalten der Halogenwasserstoffe in tiefen Temperaturen.* Die Temperaturmessungen erfolgten durch ein mit Helium gefülltes Gasthermometer. Es wurden F., K. und die kritische Temperatur bestimmt.

	F. Grade C.	K. Grade C.	Krit. Temperatur. Grade C.
HCl	—111,1	—83,7	+ 51,5
HBr	— 87,9	—64,9	+ 91,3
HJ	— 50,8	—34,1	+150,7.

(Kais. Ak. d. Wiss. Krakau [6/7.*]; Z. Physik. Chem. **20**. 605—9. BODLÄNDER.

Henry Debus, *Die Genesis von Dalton's Atomtheorie.* (Philos. Mag. [5.] **42**. 350—68. Oktober. — C. **96**. II. 618.) BODLÄNDER.

Felice Garelli, *Neue Beobachtungen über das kryoskopische Verhalten von Substanzen, die eine ähnliche Konstitution haben wie das Lösungsmittel* (vergl. **92**. II. 524, auch PATERNÒ **95**. II. 77 und GARELLI **95**. II. 427). Vf. vermehrt die vorhandenen Beispiele dafür, dafs Substanzen von ähnlicher Konstitution wie das Lösungsmittel, anomale Gefrierpunktsdepressionen geben, wohl infolge der Bildung fester Lsgg. So giebt das *Cyklopentadien*, welches KRAEMER u. SPILKER aus dem Steinkohlenteer isoliert haben, in Bzl.-Lsg. anomale Depressionen, wenn die Abweichungen in diesem Falle auch nicht stark sind. Das *Dicyklopentadien* liefert dagegen in Bzl. normale Werte, aber auch in Naphtalin-, Diphenyl- und Phenanthrenlsgg. normale Werte, vermutlich weil die Ähnlichkeit in der Konstitution keine sehr grofse ist. *Fluoren* liefert wie Inden in Bzl. und Naphtalin normale Werte in Phenanthren Gefrierpunktserhöhung statt Erniedrigung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 138—43. Bologna. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.

Raoult Varet, *Untersuchungen über Doppelbromide.* Vf. hat seine Unters. über die Beziehungen zwischen den Bildungswärmen gel. Doppelsalze durch das Studium der Doppelbromide fortgesetzt. Aus seinen Verss., deren Ergebnisse in einer Reihe von Tabellen mitgeteilt werden, zieht Vf. folgende Schlufsfolgerungen: 1. Die Verbb.

des Merkuribromids mit anderen Metallbromiden zeigen in Lsg. Bildungswärmen von derselben Gröfsenordnung für eine u. dieselbe Reihe der Doppelsalze. Diese Doppelverbb. können daher als Derivate komplexer SS., wie $Hg_2Br_6H_2$ und $HgBr_4H_2$, betrachtet werden. — 2. Die durch Vereinigung von Kobalt- und Manganbromid etc. mit den Alkalibromiden entstehenden Doppelsalze werden durch Dialyse dissociiert. Die Bildung derselben in Lsg. bewirkt nur sehr geringe thermische Effekte. (C. r. d. l'Accad. des sciences **123**. 497—500. [28/9.*].) HESSE.

R. E. Liesegang, *Chemische Fernwirkung*. Vf. beschreibt eine Reihe interessanter, von ihm bei Diffusion von $AgNO_3$-Lsg. in NaCl-haltige Gelatine beobachteter Erscheinungen. Bringt man auf eine auf einer Glasplatte erstarrte 5%ige photographisch reine Gelatine, welcher eine sehr geringe Menge NaCl zugesetzt ist, einen Tropfen $AgNO_3$-Lsg., so diffundiert dieselbe unter Bildung von AgCl konzentrisch in die Gallerte. Das gebildete AgCl wird hierbei nicht in der Gelatine vorgeschoben, sondern $AgNO_3$ durchdringt die AgCl-Schicht, so dafs das Wachstum des AgCl-Kreises am äufseren Rande stattfindet. Da die AgCl-Schicht nicht für $AgNO_3$ und NaCl gleichzeitig durchlässig ist, so hört das Flächenwachstum des AgCl-Kreises auf, sobald die $AgNO_3$-Lsg. beim Vordringen sich bis zu molekularer Gleichwertigkeit mit der NaCl-Lsg. verdünnt hat. Von diesem Zeitpunkte an lagert sich das AgCl im Rande des Kreises ab, wodurch der Rand über die Oberfläche der Gelatine aufgetrieben wird. Bringt man zwei Tropfen $AgNO_3$-Lsg. etwa 4 cm von einander auf die Gallerte, so schreitet das Wachstum des AgCl-Kreises in der Richtung der Verbindungslinie beider $AgNO_3$-Tropfen weit schneller fort, so dafs die zwei Kreise die Form zweier eiförmiger, mit den Spitzen einander zugekehrter Flächen annehmen. Das Flächenwachstum auf der Verbindungslinie dauert noch fort, wenn es schon in den anderen Richtungen aufgehört hat. Diese Erscheinung wird nicht unterbrochen, wenn senkrecht zu der Verbindungslinie ein Streifen Gelatine vom Glase weggeschnitten wird. Die AgCl-Schicht zwischen den Tropfen ist lange nicht so dicht wie auf den anderen Seiten. Ehe die Spitzen der beiden einander zustrebenden AgCl-Flächen sich berühren, bildet sich an ihnen eine kraterförmige Einbuchtung, welche beim Zusammentreffen der Spitzen sich zu einem kreisrunden, von NaCl freien Raum zusammenschliefsen. Befindet sich ein $AgNO_3$-Tropfen in der Nähe des Randes der Gallerte, so zeigt sich nach diesem hin ebenfalls die beschleunigte Verbreiterung des AgCl u. Bildung eines am Rande belegenen NaCl-freien Raumes. Hieraus folgt, dafs dieses Phänomen nicht durch Anziehung zweier MM. verursacht wird. Die weniger dichte Struktur der AgCl-Schicht in der Richtung des schnelleren Wachstums und das Entstehen eines NaCl-freien Raumes zeigen, dafs das schnellere Wachstum durch Verarmung der Gelatine an NaCl und dadurch bedingte leichtere Diffusion des $AgNO_3$ hervorgerufen wird. Ein Wegpressen des NaCl durch das gebildete $NaNO_3$ liegt nicht vor, wie unter anderen Verss. des Vf. folgender am deutlichsten beweist: Wird auf der NaCl-Gallerte ein Kreis mit $AgNO_3$-Lsg. gezogen, so tritt das schnellere Wachstum des AgCl nach dem Zentrum hin ein, und es findet sich im Zentrum ein NaCl-freier Raum, während bei Entchlorung der Gallerte durch den Druck des $NaNO_3$ gerade im Zentrum NaCl hätte zusammengedrängt werden müssen. Weil nun eine normale Diffusion entgegen dem molekular mehrwertigen $AgNO_3$ und entgegen dem Druck des $NaNO_3$ nach dem AgCl hin ausgeschlossen ist, so folgert Vf., dafs das $AgNO_3$ oder das naszierende AgCl einen Zug auf das NaCl ausübt, eine Fernwirkung, welche sich hier auf mehrere Millimeter, bei anderen Reagenzien auf mehr als 1 cm erstreckt. Diese Fernwirkung hat zunächst ein Nachdiffundieren von NaCl aus den weiter zurückliegenden Gebieten und damit die Entchlorung derselben zur Folge; der Gegendruck des NaCl in der Richtung zum anderen $AgNO_3$-Tropfen, bezw. zum Rand der Gallerte wird schwächer und es tritt als sekundäre Erscheinung schnellere

Diffusion des $AgNO_3$, schnelleres Wachstum der AgCl-Schicht ein. Die Verminderung des Gegendruckes des NaCl tritt deutlich zu Tage, wenn ein $AgNO_3$-Tropfen auf NaCl-Gelatine belassen, bis bei gleichem Druck von $AgNO_3$ u. NaCl Aufwölbung des Randes des AgCl-Kreises erfolgt ist; wird nun ein zweiter $AgNO_3$-Tropfen in die Nähe des ersten AgCl-Kreises gebracht, so erfolgt bei genügender Annäherung des zweiten AgCl-Kreises bei dem ersten Durchbruch des $AgNO_3$ durch den Rand und Auswachsen einer AgCl-Spitze aus dem ersten Kreis nach dem zweiten zu. Die Auftürmungserscheinung des Reaktionsprod. zweier molekular gleichwertigen Lsgg. in der Gelatine tritt mit solcher Schärfe ein, dafs sie als Kennzeichen für molekulare Gleichwertigkeit, bezw. Verschiedenheit vielleicht analytisch verwendbar.

Die anziehende Wirkung zweier Chemikalien auf einander wird gut demonstriert durch Aufbringen eines Tropfens von Cu-Acetat und Pyrogallollsg. etwa 2 cm von einander entfernt auf reine Gallerte. In der Mitte entsteht beim Zusammentreffen der grünen Cu-Lsg. und der braunen Pyrogallollsg. ein braunschwarzer, nach dem Cu-Tropfen sich verbreitender Streifen; nach dem Pyrogalloltropfen hin zeigt sich die Pyrogallolfärbung in 2—3 mm Breite stark aufgehellt.

Vf. weist noch auf die Beziehungen dieser „chemischen Fernwirkung" zur physikalischen Chemie hin. Sie giebt eine Erklärung für Liebreich's toten Raum — zeigt, dafs eine Anziehung der Ionen auch ohne Mitwirkung des elektrischen Stromes erfolgen kann: ein eiserner oder kupferner Nagel in $AgNO_3$-Gallerte gestellt, bewirkt aufser Abscheidung von Ag eine starke Wasseransammlung genau wie bei wirklicher Elektrolyse der Gallerte (vergl. auch über A-Linien Naturwissenschaftl. Wochenschrift 1896. 55 und 357). (Nach Sep. vom Vf., Düsseldorf 1896. Oktober. Verlag von Ed. Liesegang, Preis 0,60 Mark.) Schmitz-Dumont.

Anorganische Chemie.

K. Olszewski, *Ein Versuch, das Helium zu verflüssigen.* Das Helium war von Ramsay rein dargestellt worden. Für die Verss. diente ein Cailletet'scher App., dessen Glasröhre von fl. Sauerstoff oder fl. Luft umgeben war. Bei Anwendung von fl. Luft wurde dieselbe dargestellt, indem durch Evakuieren von fl. Sauerstoff die Temperatur auf —210° herabgedrückt wurde. Hierbei verflüssigte sich die Luft bei Atmosphärendruck in einem von dem sd. Sauerstoff umgebenen Gefäfse. Beim Vermindern der Dampfspannung der auf diese Weise verflüssigten u. bereits sehr stark abgekühlten Luft kann sich das Verhältnis des Stickstoffs zum Sauerstoff nicht mehr bedeutend ändern, u. es bleibt deshalb so viel Stickstoff in der fl. Luft zurück, dafs derselbe sich bei Erniedrigung des Dampfdruckes auf 10 mm teilweise krystallinisch ausscheidet. Es erstarrt aber nicht die Luft als Ganzes, sondern nur ein kleiner Teil des darin enthaltenen Stickstoffes, dessen F. —214° ist, während fl. Sauerstoff auch bei einer Erniedrigung des Dampfdruckes bis auf 2 mm nicht erstarrt.

Es gelang auch bei den niedrigsten, in diesem Apparat erreichten Temperaturen nicht, Helium zu verflüssigen. Auch bei schneller Druckverminderung des auf 125—140 Atmosphären komprimierten und auf —220° abgekühlten Heliums bis auf eine Atmosphäre wurde kein Flüssigkeitsnebel beobachtet. Aus der Dampfdruckformel von Laplace und Poisson folgt, dafs, wenn ein Gas bei —210° von 125 auf eine Atmosphäre ausgedehnt wird, die Temperatur auf —263,9° sinken mufs. Da auch bei dieser Temperatur keine Verflüssigung des Heliums eintritt, liegt dessen Siedepunkt mindestens 20° tiefer, als der des Wasserstoffs. Der Grund für den niedrigen K. des Heliums ist vielleicht in dessen Einatomigkeit zu suchen. Wegen der Permanenz des Gaszustandes eignet sich Helium gut zur Füllung von Gasthermometern für tiefe Temperaturen. Vergleichende Be-

stimmungen des K. des Sauerstoffs bei wechselnden Drucken ergaben völlige Übereinstimmung zwischen Heliumthermometer u. Wasserstoffthermometer bis zu Temperaturen von —210,6°. (Bull. Intern. de l'Acad. des Sc. de Cracovie. Juni; WIEDEMANN's Ann. **59**. 184—92.) BODLÄNDER.

P. Barrière, *Lucium, ein neues Element.* Der Vf. hat im Monazitsand ein neues Element, *Lucium*, aufgefunden, das er für Glühkörper verwenden will. Der Charakter des Stoffes als eines neuen, bisher unbekannten Elementes wird durch SCHÜTZENBERGER, CLEVE, FRESENIUS und LECOQ DE BOISBAUDRAN bestätigt. Charakteristische Merkmale des Elementes sind die folgenden. Es bildet kein unl. Doppelsalz mit Natriumsulfat und unterscheidet sich hierdurch von Cer, Lanthan u. Didym; es giebt auch mit Kaliumsulfat kein unl. Doppelsalz und unterscheidet sich somit von Thor und Zirkon. Durch Natriumthiosulfat wird Lucium aus einer Lsg. seines Chlorids gefällt, nicht aber Yttrium, Ytterbium und Erbium. Vom Beryllium unterscheidet sich Lucium dadurch, dafs seine Salze durch Oxals. gefällt werden. Das Spektrum des Luciums ist charakteristisch und nur wenig dem des Erbiums ähnlich. Während geglühtes Erbiumoxyd rosafarben, und das Nitrat rot ist, ist Luciumoxyd und Luciumnitrat farblos. Auch die konzentriertesten Lsgg. der Luciumsalze sind farblos, während die der Erbiumsalze rot oder rosa sind. Das Atomgewicht des Luciums ist 104. (Chem. News **74**. 159. 25/9.) BODLÄNDER.

Antonio Longi, *Über die Einwirkung von Chromsäure auf unterschweflige Säure.* Bei einer Arbeit über volumetrische Bestimmungen von Blei haben LONGI und BONAVIA (vgl. S. 210) auch die Methode von DIEHL berücksichtigt und bei dieser Gelegenheit gefunden, dafs mit dieser Methode zuverlässige Resultate nicht zu erzielen sind. Der Grund für diese Erscheinung liegt nach Vf. darin, dafs die Rk. zwischen Chroms. und unterschwefliger S. nicht nach der von DIEHL gegebenen Gleichung:

$$8H_2CrO_4 + 3H_2S_2O_3 + 7H_2O = 6H_2SO_4 + 4Cr_2(OH)_6$$

verläuft. Durch die vorliegende Studie ergiebt sich eine Reihe von Beobachtungen über die letztgenannte Rk. Mit der Menge von Chromsäure, welche zugegen ist, wechselt das Verhältnis der gegenseitig verbrauchten Mengen von Chromsäure und unterschwefliger S. Die Rk. verläuft in der Kälte gleichmäfsiger als in der Wärme. Auch in der Kälte wird der Verlauf der Rk. beeinflufst durch die Art der S., welche zugegen ist (H_2SO_4, HCl, Eg.) und durch die Schnelligkeit, mit welcher das Hyposulfit zugefügt wird. Bei verd. Lsgg. werden in dieser Rk. überhaupt nur sehr geringe Mengen von H_2SO_4 gebildet. Durch Zurücktitrieren der überschüssig zugesetzten und nicht verbrauchten Hyposulfits mittels Jodlsg. wird ermittelt, dafs 2 Mol. H_2CrO_4 mit 6 Mol. $H_2S_2O_3$ in Rk. treten. Hieraus schliefst Vf., dafs die beiden Verbb. nach der Gleichung:

$$2H_2CrO_4 + 6H_2S_2O_3 = 3H_2S_4O_6 + Cr_2(OH)_6 + 2H_2O$$

unter Bildung von Tetrathions. reagieren. Die Darst. der Tetrathionsäure gelingt allerdings nicht, ihre Ggw. wird indessen durch komplizierte Analysen belegt. In zweiter Phase soll nach Vf. die Gleichung:

$$3H_2S_4O_6 + 14H_2CrO_4 + 16H_2O = 12H_2SO_4 + 7Cr_2(OH)_6$$

statthaben und so H_2SO_4 entstehen. Sowohl Hyposulfit als auch Tetrathionat entwickelt in Ggw. von HCl, H_2SO_4 noch besser in Ggw. von Chromsalzen H_2S. In der That wird auch bei allen Rkk. H_2S beobachtet. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 119 bis 141. 31/8. [10/4.] Rom. Städt. Chem. Lab.) FROMM.

A. Miolati und **G. Rossi**, *Über Fluoride, Fluor- und Fluoroxysalze der Kobaltammoniakverbindungen. I. Die Luteoreihe.* Durch die vorliegende Arbeit wird die

Analogie zwischen den Luteokobaltsalzen und den Alkalisalzen aufs neue erwiesen. Diese Analogie ergiebt sich aus der Existenz des unten beschriebenen Fluorhydrates, welches beständiger ist als das neutrale Fluorür, eine analoge elektrolytische Dissociation zeigt, wie die Alkalifluorhydrate und analog den letzteren Doppelverbb. mit den Fluorüren u. Oxyfluorüren anderer Elemente bilden. — Durch Einw. von Silberfluorid in HF-Lsg. auf Luteokobaltchlorid oder durch Einw. von überschüss. HF auf Luteokobaltcarbonat entsteht *Luteokobaltfluorhydrat*, $Co(NH_3)_6Fl_6H_3$, orangegelbe Krystalle, ll. in W., welche bei 105° drei Mol. HF verlieren. Der Rückstand ist wl. in W. u. wird durch w. W. zerlegt in Kobaltoxyd u. Luteokobaltfluorhydrat. Durch Einw. von HF-Lsgg. verschiedener höherer Oxyde auf Luteokobaltfluorhydrat erhält man gelbe Ndd., welche aus verd. HF-Lsgg. krystallisiert werden können, so *Luteokobaltfluoborat*, $Co(NH_3)_6F_3 . 3BoF_3 . HF$, *Luteokobaltfluosilikat*, $Co(NH_3)_6F_3 . 2SiF_4$, *Luteokobaltfluotitanat*, $2Co(NH_3)_6F_3 . 3TiF_4 . 2HF$, und Oxyfluorüre von Molybdän, Wolfram, Uran u. Vanadium. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 183—90. Rom. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

E. Dufau, *Über Nickeldioxyd u. dessen saure Eigenschaften. Bariumdinickelit*, $2NiO_2.BaO$, entsteht beim Erhitzen eines innigen Gemisches von 85 g Nickelsesquioxyd und 155 g Baryt oder 200 g Bariumcarbonat mittels eines Stromes von 60 Volt und 300 Amp. (10 Min.). Das durch Waschen mit k. W. und absol. A. gereinigte Prod. ist ein schwach grünliches, braunes Pulver, welches u. Mikr. aus kleinen, metallglänzenden Krystallen zusammengesetzt erscheint, D^{20}. 4,8, Härte >4. Das Bariumdinickelit ist wenig beständig, wird durch k. W. langsam, durch h. W. schnell zers., von HF gel., von HCl unter Entw. von Cl angegriffen. Die ammoniak. Lsg. zers. sich unter Blaufärbung. Cl, Br und J_2 greifen die Verb. leicht an, O ist bei Rotglut ohne Einw., mit S erhitzt, entflammt das Gemenge beim F. des S, gasförm. HF und HCl bilden bei Rotglut leicht die entsprechenden Fluoride und Chloride. Schmelzende, neutrale Oxydationsmittel, wie Kaliumchlorat und -nitrat sind ohne Einw. — Die Bildung dieser Verb. bestätigt die von VICKE (1865) u. BAYLEY (1879) gemachte Annahme, dafs ein Nickeldioxyd existiert. Diese Verb. hat saure Eigenschaften und bildet mit basischen Oxyden eine neue Reihe von Salzen. Mangan, Kobalt und Nickel bilden also alle drei ein Dioxyd mit sauren Eigenschaften. Die mit Basen entstehenden Salze zeigen eine von den Manganiten zu den Nickeliten geringer werdende Beständigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 495—97. [28/9.*] École supérieure de Pharmacie. Lab. von MOISSAN.) HESSE.

H. N. Warren, *Eine verbesserte Methode zur Darstellung von Bleisuperoxyd.* Man reduziert Bleiglätte oder Bleisulfat dadurch, dafs man sie mit Eisen leitend verbindet u. in verd. Schwefels. taucht, zu schwammigem Blei u. oxydiert dieses durch einen Strom zu Superoxyd. (Chem. News **74**. 144—45. 18/9.) BODLÄNDER.

M. Antony u. **A. Lucchesi**, *Über den Cassiuspurpur.* Vff. schreiben die Farbe des Cassiuspurpurs nur fein verteiltem Golde zu, da es gelingt, derartig gefärbte Substanzen zu erzeugen durch Einw. von überschüss. Quecksilberchlorür auf Goldchlorid (am besten in Ggw. von $BaSO_4$), oder durch Einw. von Kupferchlorür oder von Zinnchlorür auf Goldchlorid. (Gaz. chim. ital. **26**. 195—96. 31/8. [26/5.] Pisa. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.

A. Miolati, *Über gemischte Platinhaloïde.* Auf anderen Wegen, wie CH. H. HERTY (**96**. I. 690) versucht Vf. zu entscheiden, ob die gemischten Platinhaloïde einheitliche Verbb. oder isomorphe Gemische sind. Durch Behandlung von Kaliumchloroplatinit, $PtCl_4K_2$, mit überschüssigem Brom entsteht ein Nd., der der Formel $K_2PtCl_4Br_2$ entspricht. Wird dieser Nd. in sd. W. gel., so scheiden sich beim Er-

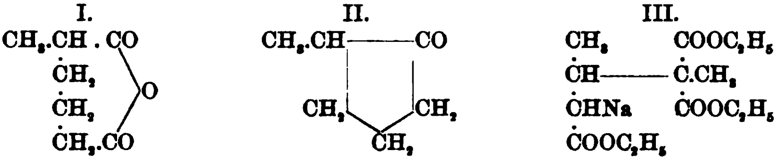
kalten zuerst Krystalle ab, die der Formel $K_2PtCl_4Br_2$ entsprechen; aus den Mutterlaugen erhält man weitere Krystallisationen mit steigendem Platingehalt. Das von HERTY scheint seine Zus. rascher geändert zu haben. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des fraglichen Prod. zeigt, dafs sich dasselbe in wss. Lsg. bis zu einem gewissen Maximum zersetzt. Das Kaliumplatinchlorid zers. sich unter diesen Umständen nicht, wohl aber das Kaliumplatinbromid. Die Maximalwerte, welche sich für die Zers. bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit eines Gemenges von $^2/_3$ K_2PtCl_6 u. $^1/_3$ K_2PtBr_6 ergeben, weichen von den Maximalwerten für das Prod. $K_2PtCl_4Br_2$ ab; die Abweichung ist indessen nicht grofs genug, um mit Sicherheit entscheiden zu können, ob das letztere Prod. ein Gemenge oder eine einheitliche Verb. ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 143—49. Rom. Chem. Univ.-Lab.) FRANZ.

Organische Chemie.

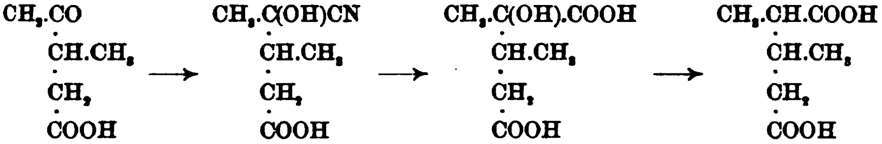
E. Altschul, *Löslichkeitsbestimmungen von Salzen der Capronsäure und Önanthylsäure.* Vf. untersuchte die Löslichkeit des Ag- und Ca-Salzes vorgenannter SS. in reinem W. nach der Erwärmungs- u. Abkühlungsmethode (vgl. RAUPENSTRAUCH, **85**. 850; DESZÁTHY, **93**. II. 194). Aus den erhaltenen Werten berechnete er folgende Gleichungen für die Löslichkeit. Normalcapronsaures Ag $L = 0,0..$ $+ 0,000\,3335\,(t—0,5) + 0,000\,040\,136\,(t—0,5)^2$. Normalcapronsaures Ca 0—47° $L = 2,713—0,016\,27\,t + 0,000\,1257\,t^2$; von 47—70,5° $L = 2,226 + 0,0..$ $(t—47°)—0,000\,1517\,(t—47°)^2$. Önanthylsaures Ag $L = 0,049\,92 + 0,00..$ $(t—2°)—0,000\,009\,57\,(t—2°)^2 + 0,000\,000\,2905\,(t—2°)^3$. Önanthylsaures Ca 0,5—47,5° $L = 0,9015—0,001\,990\,07\,(t—0,5°) + 0,000\,001\,702\,(t—47,5°)^2$; von .. bis 77,5° $L = 0,7923 + 0\,002\,0102\,(t—47,5°) + 0,000\,020\,56\,(t—47,5°)^2$. (Monatshefte f. Chemie **17**. 567—77. 24/9. [9/7.] Laborat. von Prof. LIEBEN. Univ. Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

C. Montemartini, *Synthesen in der Adipinsäurereihe.* Durch Einwirkung von γ-Chlorbuttersäureester auf Natriummalonsäureester entsteht der Äthylester der dreibasischen S. $(COOR)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.COOR$, K_{18}. 175—176°, D^{15}. 1,0726, der durch alkoh. KOH zur freien S., Nädelchen aus Bzl.-Ä., F. ca. 130°, verseift wird. Das Silbersalz dieser S. ist wl. in W., das Calciumsalz krystallisiert mit $2H_2O$. Die S. selbst verliert beim Schm., rascher bei 150°, CO_2 und verwandelt sich in Adipinsäure. Isomere Verbb. werden nicht beobachtet. — Bei der Einw. von γ-Chlorbuttersäureester auf die Natriumverb. des Methylmalonsäureesters entsteht gleichfalls ein Ester, K_{10}. 181—183°, $C_{14}H_{24}O_6$, welcher zu einer öligen dreibasischen Säure verseift werden kann. Auch diese dreibasische S. verliert beim Erhitzen CO_2, der Rückstand ist aber das Gemenge zweier zweibasischer, isomerer SS., einer festen, F. 63—64°, und einer flüssigen. Die feste S. ist identisch mit der *α-Methyladipinsäure* von .. und PERKIN und ist nicht stereoisomer mit der flüssigen S.; denn es gelingt nicht, eine derselben in die andere zu verwandeln. Die flüssige S. hält Vf. nach Erörterung der Formelmöglichkeiten für *α-β-Dimethylglutarsäure.* Da die Adipinsäuren keine oder doch nur unbeständige Anhydride, die Glutarss. dagegen leicht solche geben, behandelt der Vf. das Gemenge beider SS. mit Acetylchlorid und erreicht so eine Trennung. Beide SS. geben bei der Oxydation Bernsteins. Wird die feste S. mit Acetylchlorid behandelt u. dann in vacuo dest., so entsteht eine Fl., K_{17}. 230—2.., unter Verlust von CO_2. Demnach scheint sich zunächst das Anhydrid (I.) gebildet zu haben und dann unter Verlust von CO_2 in das *Methylpentamethylenketon* II. übergegangen zu sein. Die flüssige S. geht schon zum Teil bei der Dest., völlig bei der Behandlung mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid über. Das Anhydrid selbst, die ..

gehörige Anils. und das Anilid sind aber flüssig u. wenig charakteristisch. Um die Konstitution der isomeren SS. zu erweisen, werden dieselben auf anderen Wegen synthetisch dargestellt. Methyliert man den anfangs beschriebenen Triäthylester, $(CO_2C_2H_5)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, so entsteht die Verb. $(CO_2C_2H_5)_2.C(CH_3)$.



$CH_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, K_{22}. 182—185°, welche verseift und durch Erhitzen in die zweibasische S. verwandelt, reine *α-Methyladipinsäure* ohne Beimengung der flüssigen S. liefert. Wird β-Methyllävulins. zu HCN addiert, das entstehende Cyanhydrin verseift und die Oxys. durch HJ reduziert, so entsteht nach dem folgenden Schema:



neben etwas Glutars. die *α-β-Dimethylglutarsäure,* welche der obigen flüssigen Säure durchaus gleicht. Demnach hat der γ-Chlorbuttersäureester zum Teil normal mit Natriummalonsäureester reagiert, u. aus dem Prod. dieser Rk. ist zuletzt die Methyladipinsäure entstanden. Der andere Teil des γ-Chlorbuttersäureesters mag sich in Methylakrylsäureester, $CH_3.CH : CH.COOC_2H_5$, verwandelt haben, und dieser hat dann durch Addition von Natriummalonsäureester die Verb. III. geliefert, welche zuletzt in *α-β-Dimethylglutarsäure* übergegangen ist.

Analog wie beim Methylmalonsäureester verläuft die Rk. beim Äthylmalonsäureester. Auch hier entstehen die Ester von dreibasischen SS., K_{15}. 205—208°, welche bei analoger Behandlung zwei zweibasische SS. liefern; nämlich *Äthyladipinsäure,* K_{30}. 225—226°, F. 46—49°, welche analog der Homologen, synthetisch rein dargestellt, bei der Oxydation Bernsteins. liefert und wie ihr Homologes in Äthylpentamethylenketon übergeführt werden kann. Neben der Äthyladipinsäure entsteht eine wenig charakteristische fl. S., welche analog der obigen *α-Äthyl-β-methylglutarsäure* sein muſs. — Während γ-Chlorbuttersäureester mit Natriummalonsäureester nur in normaler Weise reagiert, liefert derselbe mit den alkylierten Malonsäureestern zwei Rkk., eine normale und eine, in welcher er wie β-Chlorbuttersäureester wirkt. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 259—90. 15/9. [20/6.] Rom. Univ. Inst. f. pharm. Ch.) FROMM.

A. Steyrer und **W. Seng,** *Studien über den Desoxaläther.* Durch Einw. von Na-Äthylat auf Oxaläther, von Na-Amalgam auf feuchte äther. oder alkoh. Oxalätherlsg. wurde kein Oxaläther erhalten. Aus den Reaktionsprodd. von Na-Amalgam auf Oxaläther wird durch wasserfreien Äther eine zähe, honiggelbe M. ausgezogen, welche über H_2SO_4 zu gelber, zerreiblicher, an der Luft schnell zu klebrigem Sirup zerfließender M. eintrocknet; enthält etwa 32% C; 3,5% H; 15,5% Na; wird von verd. H_2SO_4 in der Kälte zers. unter Abspaltung von CO_2 u. Oxaläther. Bei Darst. des Desoxaläthers wird die beste Ausbeute bei 10—20° C. erhalten; bei —17° reagierte das Na-Amalgam nicht mehr auf Oxaläther; wurde ohne Kühlung gearbeitet, so wurde weniger und unreiner Desoxaläther erhalten. Bei Anwendung von 5 At. Na als $1^1/_2$%ig. Amalgam auf 3 Mol. Oxaläther wurde sämtlicher Oxaläther in Rk.

gebracht, bei weniger Na blieb ein Teil des Äthers unverändert. Durch 3–4 langes kräftiges Schütteln muſs Oxaläther u. Amalgam zu einer homogenen M. verwandelt werden. Unter fortgesetztem Schütteln bei gleichzeitiger Kühlung durch W. von 10—15° wird die M. zähe, zur Vollendung der Rk. wird sie noch $1^1/_2$ Stdn. unter Kühlung auf 10—15° belassen, dann mit 3—4 Volum feuchtem extrahiert. Den Rückstand behandelten Vff. mit 4,9%ig. H_2SO_4. Wird, wie Löwig vorschreibt, derselbe mit W. versetzt, so wird durch das entstehende NaOH der in der M. noch vorhandene Desoxaläther verseift. Die bei successiver Zugabe von H_2SO_4 noch aus der M. ausgeschiedene Ätherschicht wurde mit dem Ätherauszug vereinigt und diese filtriert durch $CaCl_2$ von W. und A. befreit. Aus den bei der M. mit verd. H_2SO_4 in wss. Lsg. übergehenden Substanzen isolierten Vff. saures Na und die von Löwig bei Darst. des Desoxaläthers beobachtete zuckerartige Substanz; letztere durch Eindampfen der Fl. zur Trockne, Ausziehen mit 50%ig. A., Verdampfen dieses Auszuges, Aufnahme des Rückstandes mit 95%ig. u. Wiederholung dieser Operationen, bis ein nur wenig krystalline Körnchen haltiger Sirup verblieb. Derselbe zeigte Geruch nach verbranntem Zucker, saure Rk. Reduktion von Cu-Salzen, lieſs sich entgegen Löwig durch Hefe nicht vergären, lieferte ein gelbes, krystallines Phenylhydrazon, F. 126°. Die Ätherlsg. gab, wenn 5 Na auf 3 Mol. Oxaläther genommen wurden, neben Krystallen von Desoxaläther (aus 80 g Oxaläther, 6 g Desoxaläther) wenig Sirup, bei 1 Na auf 1 Mol. Oxaläther und Zers. der M. mit W. jedoch viel Sirup. Löwig glaubte, aus diesem sirupförmigen, isomeren Desoxaläther isoliert zu haben. Vff. zeigen, daſs dieser nur ein Gemenge von Desoxaläther mit Oxaläther und Kohlensäureäther ist.

Vff. fanden, daſs Desoxaläther durch W. schon in der Kälte langsam verseift wird, W. also zum Umkrystallisieren unbrauchbar ist; am besten eignet sich Ä.-A. (1 : 1). Die Reinigung des Desoxaläthers kann auch durch Fraktionieren im Vakuum ausgeführt werden, bei 2 mm Druck geht er von 156—157° als hellgelbes, zu weiſsen Krystallen erstarrendes Öl über. Die Vff. fanden F. 78°, Löwig gab F. 85°, E. 80°. Die frische, wss. Lsg. reagiert neutral, wird durch allmählich, beim Erwärmen schneller gelb bis tief rotviolett. Die Äthoxylbestimmung nach Zeisel bestätigte die Formel $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$. Die Dampfdichte, nach Hofmann ermittelt, macht wahrscheinlich, daſs Desoxaläther im Dampfzustande in 2 Mol. dissociiert. Verss. zur Synthese aus Glykolsäureäther und Oxomalonsäureäther gemäſs der Spaltung: $CH.OH(CO_2C_2H_5)—C.OH.(CO_2C_2H_5)_2$ Desoxaläther = $CH_2OH.CO_2C_2H_5$ Glykolsäureäther + $CO(CO_2C_2H_5)_2$, Oxomalonsäureäther führten zu keinem entscheidenden Resultat. Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktserniedrigung in Eg. zeigte Dissociation des Moleküles an. Durch Phenylhydrazin wurde Desoxaläther gespalten, wobei *Phenylhydrazinglyoxylsäure*... entstand. Das zweite hiernach zu erwartende Spaltungsprod., Tartronäther, nicht nachweisbar. Durch Hydroxylamin wurde Desoxaläther gespalten unter Bildung des *Oxims des Oxomalonsäureäthers und Glykolsäureäthers*. (Monatshefte für Chemie **17**. 613—35. 24/9. [9/7.] Chemisches Laborat. von Lieben. Univ. Wien.)

Schmitz-Dumont.

Karl Stiepel, *Die Inversion von Zuckerlösungen mittelst schwefliger Säure.* I. Teil. Einwirkung der SO_2 auf reine Zuckerlösungen. Vf. setzte 10 und 50%ige Zuckerlsg. bei 30—80° C. mit Intervallen von 5 zu 5° bis zur Dauer von 240 Minuten der Einw. von SO_2 aus und ermittelte hierbei die Invertzuckerbildung nach Verlauf von 5, 10, 15, 30, 60, 180 und 240 Minuten. Die in umfangreichen Tabellen zusammengestellten und auſserdem graphisch dargestellten Resultate führten zu dem Schluſs, daſs die Inversion durch SO_2 in reinen Zuckerlsg. dem altbekannten Guldberg-Waage'schen Gesetz, gerade so, wie die durch

übrigen bisher untersuchten SS. erfolgt. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896**. 654—69. Berlin. Lab. d. Ver. f. Rübenzucker-Ind.) HAEFCKE.

H. Ost, *Über die Isomaltose* (vgl. **95**. II. 83 u. 439 und E. FISCHER, **95**. II. 314). Vf. berichtet über eine bequeme Darst. der Isomaltose. 1 kg krystallisierte Glucose der Hamburger Export- und Lagerhausgesellschaft, 860 g Trockensubstanz haltend, wurde mit 500 g H_2SO_4 + 1000 g W. $4^1/_2$ Monate bei Zimmertemperatur belassen, wobei bis zur Lsg. des Zuckers öfters umgeschüttelt wurde. Die Fl., mit W. verd., mit $CaCO_3$ neutralisiert, filtriert, auf 10—12° Bx. abgedampft, wurde mit 430 g Prefshefe versetzt, bei 20—25° 24 Stunden hingestellt, dann nochmals mit gleicher Menge Hefe vermischt und zur völligen Beendung der Gärung drei Tage bei 30° stehen gelassen. Die vergorene, filtrierte Fl., mit etwas $CaCO_3$ vorsichtig auf kleines Volum verdampft, lieferte nach dem Saccharometer 27% des Zuckers an unvergorener Substanz. Diese konz. wss. Lsg., 900 ccm (darf, um starke Bräunung zu vermeiden, nicht zum Sirup verdampft werden), wurde mit 6 l absolutem A. gefällt, Nd. bräunliche, zähe M., etwa $^2/_3$ der Trockensubstanz; auf folgenden Zusatz von 9 l Ä. fiel ein farbloser Sirup aus. Diese beiden Fällungen bestanden im wesentlichen aus Isomaltose; in der Fl. verblieben noch kleine Mengen Isomaltose und Glycerin. Die beiden Fällungen, in wenig W. gel. mit 95%igem A. fraktioniert gefällt, lieferten die reine Isomaltose als farblosen, schwach süfsen Sirup, fast unvergärbar durch Bierhefe, $[\alpha]_D$ etwa +70°, Reduktionsvermögen $^2/_3$ von dem der Maltose; ihr Osazon aus 60%ig. A. krystallisiert hellcitronengelbe Nadeln, ist ll. in A., W., $[\alpha]_{Auerl.}$ etwa —20°. Reine Maltose liefs sich ganz analog der Glucose durch 33%ig. H_2SO_4 zu Isomaltose kondensieren. (Chem.-Ztg. **20**. 761—62. 30/9. Technisch-chem. Lab. techn. Hochschule. Hannover.) SCHMITZ-DUMONT.

C. J. Lintner, *Über die Einwirkung von Alkalilauge auf die Phenylosazone von Di- und Polysacchariden*. Werden h., gesättigte, wss. Lsgg. der Osazone von Maltose, Galaktose, Melibiose mit Alkalilsg. gekocht, so wird unter Sprengung der Ätherbindung aus diesen Körpern *Glyoxalosazon*, $C_{14}H_{14}N_4$, abgespalten, das sich in Flocken, aus Kryställchen bestehend, abscheidet. Bei dem Osazon eines Achroodextrins wurde die gleiche Rk. beobachtet; Glucosazon wurde nicht verändert. Die Menge des angewandten Alkalis ist gleichgültig für den Verlauf der Rk.; Vf. setzte auf 100 ccm Osazonlsg. 2 ccm käuflicher NaOH-Lauge zu. Das Glyoxalosazon krystallisierte in blafsgelben, atlasglänzenden Blättchen oder tiefgelben Nädelchen, die Blättchen sind etwas schwerer l. in A., als die Nädelchen. Die durch Schmelzen der Blättchen erhaltene rotgelbe Fl. erstarrt beim Erkalten zu einer fast nur aus den gelben Nadeln bestehender M., welche beim Umkrystallisieren teilweise in die andere Form übergeht. F. der beiden Formen ist verschieden, beide geben das gleiche gelbrote Chlorhydrat (PICKEL, **86**. 646), l. sich in konz. H_2SO_4 grün, geben, in Ä. gel. mit Br unter Abspaltung von HBr das Bromhydrat eines Bromides, ein dunkelrotes Pulver. (Chem.-Ztg. **20**. 763. 30/9. München.) SCHMITZ-DUMONT.

G. Errera und **E. Bertè**, *Derivate des Malonitrils und ihre Reduktion*. Durch Erwärmen der disubstituierten Cyanacetamide (vgl. ERRERA, **96**. I. 1161) mit P_2O_5 entstehen Dialkylmalonitrile in quantitativer Ausbeute: *Dibenzylmalonitril*, $(C_6H_5.CH_2)_2.C(CN)_2$, Blätter aus sd. A., F. 130°, K. ca. 360°; *Dipropylmalonitril*, F. 46 bis 47°, K. 223,5°, *Diäthylmalonitril*, F. 44—45°, K. 195—195,5°; *Dimethylmalonitril*, F. 31—32°, K. 169,5°. — Bei dem Vers., Dibenzylmalonitril mit Natrium und A. zu reduzieren, wird ein Teil der Verb. nur hydratisiert, so dafs Dibenzylcyanacetamid, $(C_6H_5.CH_2)_2.C{<}^{CN}_{CONH_2}$, entsteht, aus einem anderen Teil wird die CN-Gruppe unter gleichzeitiger Hydratisierung abgespalten, und entsteht das Amid der Dibenzylessigsäure, $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.CO.NH_2$, ein dritter Teil wird reduziert, indem gleichzeitig

die CN-Gruppe abgespalten wird, so dafs *β-Dibenzyläthylamin* entsteht. Das hydrat der letzteren Base schm. bei 189—190°, das Chloroplatinat bei man kann diese Base, welche giftige Eigenschaften zeigt, auch durch Reduktion Dibenzylacetonitrils erhalten. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 220—28. 15/9. [31/5.] Univ.-Lab. f. allgem. Ch.) Fro

G. **Errera**, *Reduktion des Dipropylmalonitrils*. Die Reduktion verläuft der des Dibenzylmalonitrils; es entstehen bei der Einw. von Na und A. spaltung der CN-Gruppe *Dipropylacetamid*, F. 123—124°, sll. in A., und *4-methylheptan*, $(C_3H_7)_2.CH.CH_2.NH_2$, K. 167°, dessen Chloroplatinat bei 211°, Benzoylverb. bei 66—67° schmilzt. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 244—48. 15/9.) Messina. Chem. Univ.-Lab.) From

Guido Pellizari, *Untersuchungen über das Guanidin. V. Neue Deriv. Amidoguanidins* (vgl. PELLIZZARI u. CUNEO, **94**. I. 1025). Die bisher Addition von Phenylhydrazin zu Cyanamid verläuft nach der Gleichung:

$$NH_2.CN + NH_2.NH.C_6H_5 = NH_2.\underset{\displaystyle NH}{\ddot{C}}.NH.NH.C_6H_5,$$

also unter Bildung von *Anilguanidin*. In den Mutterlaugen findet sich eine Base, welche Vf. neuerdings mit Hilfe von Benzaldehyd zu isolieren vermag, welche nach der Gleichung:

$$NH_2.CN + NH_2.NH.C_6H_5 = NH_2.\underset{\displaystyle NH}{\ddot{C}}.NH.C_6H_5.NH_2$$

entstanden ist. Diese zweite Verb. nennt Vf. *Amidophenylguanidin*, sie liefert Benzylidenverb., welche in Form ihres wl. Nitrats die Isolierung ermöglicht. Amidophenylguanidin giebt eine der Biuretreaktion ähnliche Färbung, das Anilguanidin nicht. — *Benzylidenamidophenylguanidin* liefert ein sll. Chlorhydrat, ein Nitrat, F. 219°, ein Pikrat, F. 242°, ein Chloroplatinat, F. 215°; die freie F. 133°, ist durch Wärme leicht zers., wird durch KOH in CO_2, NH_3 u. Benzylidenphenylhydrazin, durch saures sd. W. in Benzaldehyd und *Amidophenylguanidin* spalten. Das Amidophenylguanidin liefert ein Nitrat, F. 143°, in monoklinen Krystallen, ein Pikrat, F. 179°, ein Chloroplatinat, l. in W. und A., und eine Kupfernitratverb., $(C_7H_9N_4)_2Cu(NO_3H)_2$, in violetten, prismatischen Krystallen. — werden bereitet *Benzylidenamido-p-tolylguanidin*, dessen Nitrat bei 214° schm. monoklin krystallisiert, dessen Pikrat bei 218° schm. Aus dieser Verb. wird *Amido-p-tolylguanidin*, dessen Nitrat bei 110° schm. und eine der obigen Kupfernitratverb. liefert. — Das Nitrat des Phenylamidoguanidins schm. bei das Pikrat bei 193°. (Gaz. chim. ital. **26**. 179—93. 31/8. [24/4.] Genua. Univ.-Lab. f. allgem. Ch.) FROM

Felice Garelli, *Über feste Lösungen von Phenol in Benzol*. Vf. löst gleiche Mengen Phenol und Benzil in Bzl., läfst gefrieren und bestimmt in den gewordenen Anteile die Mengen von Phenol und Benzil. Der feste Anteil stets mehr Phenol als Benzil. Mit zunehmender Konzentration der Benzillösung nimmt die Menge des Phenols in dem festen Anteil ab. Der glaubt, dafs diese Abnahme davon abhängt, dafs konzentriertere Lsgg. bei niedriger Temperatur gefrieren. Um dies wahrscheinlich zu machen, wird eine der gebrauchten Lsgg. mit mehr Benzil versetzt und so deren Gefrierpunkt herunter gesetzt. In der That findet sich denn auch bei diesem Vers. weniger Phenol im festen Anteil als im entsprechenden Normalversuch. (Gaz. chim. ital. **26**. 107—19. 31/8. [4.4.] Bologna. Univ.-Lab. f. allgem. Ch.) FROM

Ludwig Paul, *Über die technische Verwendung von o- und p-Nitrophenol.* Vf. beschreibt eingehend erprobte Methoden zur Darst. von o-Nitranisol, Dianisidin, Dianisidinmono- und -disulfos., o-Amidophenol, p-Phenolsulfos., o-Nitrophenol-p-sulfos., Äthyl- und Methyläther der letzteren, Anisidin- und Phenitidinsulfos., Äth-(Meth-)oxyazobenzoldisulfos., Dianisidin-, bezw. Phenetidin-m-disulfos., p-Amidophenol, p-Nitrophenetol u. Phenacetin. Die zum Ausgangsmaterial dienenden Prodd., o- u. p-Nitrophenol, werden durch Nitrierung von Phenol erhalten und durch Destillation mit Wasserdampf, mit welchem die o-Verb. allein flüchtig ist, getrennt. (Z. Angew. Ch. **1896**. 587—95. 1/10. Charlottenburg.) HESSE.

M. Busch, *Über Benzylidenimid.* Hydrobenzamid wird in 8—10 Gewichtsteilen getrocknetem Bzl. gel. und die Lsg. mit der berechneten Menge wasserfreiem A. versetzt. Man leitet über die auf 5—6° zu erhaltende Fl. einen Strom gut getrockneter HCl, solange noch Absorption statt hat. Die von dem sich in geringen Mengen ausscheidenden NH_4Cl schnell befreite Lsg. wird auf dem Wasserbade auf 50—60° erhitzt, wobei sich *Benzylidenimidchlorhydrat* in schneeweifsen, glänzenden Blättchen abscheidet; F. 181°; l. in Eg. Verlauf der Rk.:

$$(C_6H_5.CH:N)_2.CH.C_6H_5 + 2C_2H_5OH + 2HCl = 2C_6H_5.CH:NH(HCl) + C_6H_5.CH(OC_2H_5)_2.$$

Die vom Chlorhydrat abfiltrierte Lsg. wird auf dem Wasserbade abdestilliert u. liefert sodann ein dickflüssiges Öl, das zum gröfsten Teil aus Benzylidendiäthyläther besteht; von den geringen Mengen aufserdem vorhandenen Benzaldehyd ist er durch fraktionierte Dest. leicht zu trennen. Das Benzylidenimid aus dem salzsauren Salz zu gewinnen, gelang nicht. Die Base $C_6H_5.CH:NH$ scheint selbst nicht existenzfähig zu sein, sondern momentan unter Abspaltung von NH_3 in Hydrobenzamid überzugehen. Das Chlorhydrat besitzt in mancher Beziehung dieselbe Reaktionsfähigkeit, wie die Aldehyde. Übergiefst man das Salz mit Anilin, so bildet sich unter Erwärmen eine glasige, braunviolett schillernde M., die nach ihrer Reinigung das aus verd. A. in schönen, glänzenden Blättchen vom F. 53—54° krystallisierende Benzylidenanilin liefert:

$$C_6H_5.CH:NH(HCl) + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH:N.C_6H_5 + NH_4Cl.$$

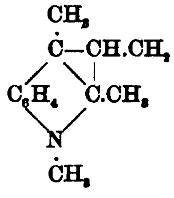
In gleicher Weise bildet sich Benzylidenphenylhydrazon; gelbe Nädelchen; F. 152,5°. — Das *Benzylidenimidsulfat* wird ähnlich wie das Chlorhydrat erhalten, und zwar läfst sich die Spaltung des Hydrobenzamids durch Schwefels. in Eg. ausführen. Silberglänzende Blättchen. Mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt des Eg. ist das Sulfat $C_6H_5.CH:NH(H_2SO_4)$ mit Ammoniumsulfat verunreinigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2143—48. 21/9. [13/8.] Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) HAEFCKE.

G. Mazzara und **M. Lamberti-Zanardi**, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Carbazol. Monochlor- und Dichlorcarbazol.* Durch Einw. von 1 Mol. Sulfurylchlorid auf 1 Mol. Carbazol in Chlf.-Lsg. entsteht HCl, SO_2 und *Monochlorcarbazol*, F. 192 bis 193°, dessen Acetylverb. bei 124—125° schmilzt, neben geringen Mengen eines blauen Farbstoffes. Werden 2 Mol. Sulfurylchlorid verwendet, so erhält man *Dichlorcarbazol*, F. 202—203°, dessen Acetylverb. bei 185—186° schm. Auf Benzoylcarbazol ist Sulfurylchlorid ohne Wirkung; in ganz geringen Mengen entsteht, wohl infolge primärer Verseifung, Dichlorcarbazol. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 236—42. 15/9. [8/5.] Parma. Univ. Inst. f. allgem. Ch.) FROMM.

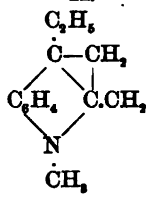
Giacomo Ciamician und **Giovanni Boeris**, *Einwirkung von Alkyljodiden auf Indole und Verhalten der daraus hervorgehenden Basen.* Vff. schliefsen an die jüngst veröffentlichte Arbeit von CIAMICIAN und PICCININI (vgl. S. 666) an. Bei der Dest.

des Jodhydrats vom Trimethyldihydrochinolin haben Vff. (**94.** II. 785) Trimethylindol erhalten. Nebenbei entstehen aber noch Prodd., welche damals nicht näher charakterisiert wurden. Die vorliegende mit gröſseren Materialmengen ausgeführte Unters. ergiebt als Nebenprod. ein basisches Öl, K_{15}. 120—125°, welches zwei Verbb. enthält. Diese Verbb. werden durch Behandlung mit Jodmethyl bei 100° getrennt. Hierbei erhält man das Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins, F. 253°, und ein quaternäres Jodid, F. 251°, das Jodmethylat des tertiären Trimethyltetrahydrochinolins, welches in die Verb. $(C_{12}H_{17}N.CH_3)_2PtCl_6$, F. 208°, übergeführt wird. Demnach entstehen bei der oben erwähnten Dest. Trimethylindol, kleine Mengen der entsprechenden sekundären Base und der hydrogenisierten tertiären Base. — Bei der Einw. von Jodäthyl auf Trimethylindol bei 110° während 10 Stdn. entsteht, wie vorausgesehen, ein Homologes des Dihydrotrimethylchinolins, nämlich die Verb. $C_{13}H_{17}N.HJ$, F. 229°. Ein Versuch, Halogenalkyl aus dem Jodhydrat durch trockene Dest. abzuspalten, liefert zu geringe Mengen Prodd., um zu entscheiden, ob Jodmethyl oder Jodäthyl abgespalten ist. Wird aus dem Jodhydrat die Base in Freiheit gesetzt, so erhält man ein Öl, K_{21}. 128—130°, welches durch Jodmethyl nicht weiter methyliert, sondern nur in das Jodhydrat, F. 229°, zurückverwandelt wird. Der letztgenannte Umstand, sowie ein Versuch, Trimethylindol und Isopropyljodid reagieren zu lassen, welcher negativ ausfällt, sprechen gegen die Formel I., welche nach Ciamician u. Piccinini aufgestellt werden könnte. Vff. erörtern daher die Möglichkeit, daſs dem Prod. der Einw. von Jodäthyl eine der Formeln II. oder III. zukommen könne, u. versprechen weitere Studien über diese Möglichkeiten.

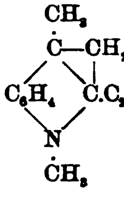
I.



II.



III.



(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5.** II. 155—64.) Fromm.

H. Kunz-Krause, *Über weitere Versuche zur Konstitutionserschlieſsung des Emetins.* Vf. führte zunächst an der Hand seiner früheren Publikationen den Nachweis, daſs bei den bisher mitgeteilten Verss. keineswegs, wie dies Paul u. Cownley darzustellen versucht haben, ein Gemisch von Cephaëlin und Emetin, sondern thatsächlich reines amorphes Emetin zur Verwendung gekommen war, für welches er auch jetzt noch die Formel $C_{30}H_{40}N_2O_5$ aufrecht erhält. Dieser Formel nach sind im Emetinmolekül vier Methoxylgruppen enthalten, welche sowohl unter Verwendung der freien Base, als auch mit Chloroplatinat bestimmt werden konnten. Durch Oxydation mit alk. $KMnO_4$-Lsg. liefert Emetin neben einem gelben, amorphen Körper, der bei der Oxydation mit HNO_3 in eine intensiv nach Sumbulwurzel riechende Substanz übergeführt wird, zwei N-haltige SS., von denen die eine durch $FeSO_4$ rot gefärbt wird, die andere nicht darauf reagiert — sonach keine α-Pyridin-, bezw. Chinolincarbons. sein kann. Dagegen spaltet diese zweite S. beim Verglühen mit Kalium Carbylamin ab, woraus Vf. schlieſst, daſs dieselbe — und damit auch das Emetin selbst — eine an N gebundene Seitenkette enthält. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34.** 358. 25/9. [4/8.*] 79. Jahresvers. naturforsch. Ges. in Zürich.) Proskauer.

G. Ciamician und P. Silber, *Untersuchungen über die Alkaloide der Granatwurzelrinde. Über die Konstitution des Granatanins und seiner Derivate.* (III. Mitteilung.) (Gaz. chim. ital. **26.** II. 141—60. 31/8. [18/4.]. — C. **96.** I. 857.) Fromm.

G. Ciamician und **P. Silber,** *Über n-Methyltroponin.* (Gaz. chim. ital. **26.** II. 160—66. 31/8. [18/4.]. — C. **96.** I. 858.) FROMM.

Ch. Gassmann, *Die Konstitution der Alkaloide der Coca und Belladonna* (Forts. von S. 543). Ausführliches Referat ohne eigene Experimente. (Mon. scient. [4.] **10.** II. 723—41. August. Mülhausen.) FROMM.

G. Tassinari, *Studien über das Gummiguttharz.* (I. Mitteilung.) Beim Erwärmen des Harzes mit konz. NaOH auf 160—180° während 5—6 Stunden erhält Vf. eine Reihe von Spaltungsprodd.; nämlich ein *Limonen,* $C_{10}H_{16}$, K_{6-7}. 70—75°, einen Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$, (*Geranial),* K. 110—117°, welcher durch Silberoxyd in eine S. $C_{10}H_{16}O_2$, F. 103—104°, übergeführt werden kann, Isouvitinsäure, eine *Xyletinsäure,* $C_6H_{10}O_2$, F. 156—157°, ein Gemenge von Benzolhomologen, eine indifferente Substanz, $C_{10}H_{20}O_2$, F. 270°, endlich Essigs. und Methylalkohol. Die Benzolhomologen, die Essigs. und den Methylalkohol betrachtet Vf. als Prodd. tieferer Spaltung; ob das Limonen im Harze präexistiert, ist noch nicht sicher. Die Studie wird fortgesetzt. (Gaz. chim. ital. **26.** II. 248—56. 15/9. [25/6.] Mantua. Chem. Laborat. des k. techn. Instituts.) FROMM.

M. Busch und **Alfred Stern,** *Über die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Disulfide.* Phenyldisulfid und Benzyldisulfid lieferten mit alkoh. NH_3, bezw. Anilin keine Reaktionsprodd. Benzoyldisulfid in Chlf. gel. u. mit gasförmigem NH_3 behandelt, lieferte glänzende Schuppen; ll. in W.; F. 118°. Aus der wss. Lsg. fällten Mineralss. Thiobenzoës. als dickflüssiges, bald erstarrendes Öl. Es lag also das Ammoniaksalz derselben vor, $C_6H_5.COS.NH_4$. Aus der abfiltrierten Lösung von Chlf. wurde durch Verdunsten eine gelbliche Krystallmasse, ein Gemenge von S u. Benzamid erhalten. — Benzoyldisulfid wurde in Benzol suspendiert, die berechnete Menge Anilin hinzugefügt und gelinde erwärmt, wobei sich das Disulfid unter Auftreten von Geruch nach H_2S löste. Beim Erkalten schied die Lsg. Benzanilid aus. Im Filtrat verblieben geringe Mengen von Benzanilid und S..

$$C_6H_5.COSSCO.C_6H_5 + 2C_6H_5.NH_2 = 2C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 + H_2S + S.$$

Das Disulfid der Phenylsulfocarbazins., $(C_6H_5.NH.NH.CSS)_2$, wird von alkoh. NH_3 schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht gel.; die auf Zusatz von Wasser sich stark trübende Fl. wird mit Ä. ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Ä. hinterbleibt ein krystallinisches Prod., das, mit h. A. behandelt, S hinterläßt. Aus der Lsg. krystallisiert beim Erkalten Phenylsulfosemicarbazid; F. 200°:

$$(C_6H_5.NH.NH.CSS)_2 + 2NH_3 =$$
$$C_6H_5.NH.NH.CS.NH_2 + S + C_6H_5.NH.NH.CSS.NH_4.$$

Das Ammoniaksalz der Phenylsulfocarbazinsäure ist in der mit Ä. extrahierten wss. Lsg. enthalten, aus welcher die Carbazins. durch Zusatz von Mineralss. gefällt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2148—51. 21/9. [13/8.] Erlangen. Chem. Institut d. Univ.) HAEFCKE.

Physiologische Chemie.

J. Mauthner u. **W. Suida,** *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins.* IV. Über die Oxydation von Cholesterin und seinen Abkömmlingen. Es wird einleitend eine Übersicht der bisherigen Arbeiten über Oxydation von Cholesterin gegeben. Vff. wandten zur Oxydation CrO_3, gel. in Eg., an. Es zeigte sich, daß neben sauren Körpern eine indifferente Verb. entstand, deren Menge mit steigender Menge des Oxydationsmittels abnahm. Wurden 1 oder 2 Atome O auf 1 Molekül Cholesterin genommen, so blieb von diesem etwas unangegriffen. Zur Gewinnung der

indifferenten Prodd. erwiesen sich 6 Atome O auf 1 Mol. Cholesterin als günstigstes Verhältnis. Wesentlich für den Verlauf der Rk. ist die Temperatur. Wurde die Oxydation auf dem Wasserbade ausgeführt (20 g Cholesterin in 1—1,5 l Eg.; 21 g CrO_3 in 0,5—1 l Eg.), die nach kurzer Zeit rein grüne Fl. in mehrfaches Volum verd. NaCl-Lsg. gegossen mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. nochmals mit NaCl-Lsg. durchgeschüttelt, durch KOH-Lsg. von sauren Körpern befreit, so hinterblieb beim Verdunsten des Ä. ein Krystalle reichlich ausscheidender Sirup, welche durch Verreiben mit wenig PAe. von Öl befreit werden. Aus dem PAe. scheiden sich noch Krystalle aus. Diese, mit den ersten vereint, geben an k. Bzl. zwei Verbb. ab; eine dritte bleibt ungel. Die vom Bzl. gel. Substanz, wiederholt aus wenig h. absol. A. umkrystallisiert, lieferte *Oxycholestenon*, welches durch Umkrystallisieren aus 80%ig. A. gereinigt wurde. Die absolut alkoh. Mutterlauge, mit W. gefällt, scheidet *α-Oxycholestenon* ab, das zur Reinigung aus verd. A. umkrystallisiert wird. Das Öl trocknete firnisartig ein und zeigte gleiche Zus. wie α-Oxycholestenol. Wurde die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, so trat das störende Öl nicht auf, es bildete sich von den drei indifferenten Verbb. nur Oxycholestenol u. die in k. Bzl. unl. zu etwa 60% des Cholesterins.

α-Oxycholestenol, $C_{27}H_{42}O_2$, schöne, farblose Nadeln, F. 180°, ll. in organischen Solvenzien, ohne typische Cholestolrk. in Chlf. gel. mit 10 Tropfen Essigsäureanhydrid und 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4, giebt es nur Gelbfärbung mit hellgrüner Fluoreszenz, reagiert nicht mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg., in Chlf. gel. addiert es kein Br, in CS_2 jedoch auch gröfsere Mengen rasch unter Abspaltung von HBr; ein krystallines Br-Additionsprod. wurde nicht isoliert. Durch vorsichtige Oxydation wird es zu Oxycholestenon, es nimmt, mit Essigsäureanhydrid behandelt, nur ein Acetyl auf zu $C_{27}H_{41}O_2.C_2H_3O$, farblose Nadeln, F. 101—102°. — *Oxycholestenon*, $C_{27}H_{40}O_2$ [Hauptbestandteil der indifferenten Prodd.), dem Cholesterin ähnliche Blätter, F. 122—123°, ll. in organischen Solvenzien, doch etwas schwerer als die vorgehende Verb., enthält vermutlich eine Ketongruppe, da es ein Hydrazon liefert, goldgelbe, sternförmig gruppierte Kryställchen, swl. in A., aus Chlf. durch Versetzen mit A. in flachen, goldgelben Nadeln ausgeschieden, F. 271° unter Zers., von konz. H_2SO_4 violettrot gel. Eine Acetylverb. wurde nicht erhalten. Mit Acetylchlorid entstand in grofsen Prismen ein Körper von nicht auf Acetat stimmender Zus. Oxycholeston giebt bei der Cholestolrk. nur Gelbfärbung mit grüner Fluoreszenz, nach 24 Stunden ist die abgesetzte H_2SO_4 tief indigblau; Oxycholeston, in A. mit etwas H_2SO_4 auf dem Wasserbade erwärmt, färbt rosenrot mit zinnoberroter Fluoreszenz, die Fl. zeigt starken Absorptionsstreifen in Gelb und einen schwachen in Grün. Oxycholestenon wird aus α-Oxycholestenol quantitativ erhalten durch Oxydation mit einem O (aus CrO_3 und Eg.). Oxycholestenon lieferte in geringer Ausbeute ein bromiertes Derivat, lange Nadeln, F. 167—168°, dessen Analyse nicht entschied, ob Addition oder Substitution eingetreten war. Aus diesem Bromid liefs sich kein Hydrazon erhalten. Ammoniakalische Ag-Lsg. oxydiert Cholestenon in alkoh. Lsg. nicht, Oxydation mit 2 Atomen O aus CrO_3 u. Eg. auf dem Wasserbade lieferte Oxycholestensäure.

Das in k. Bzl. unl., indifferente Oxydationsprod., *Oxycholestendiol*, $C_{27}H_{42}O_3$, krystallisiert aus h. absol. A. in farblosen, kleinen Prismen, F. 231°, wl. in A., swl. in Chlf., CS_2, l. in Ä., unl. in KOH-Lsg. Demnach nicht identisch mit Trioxycholesterin (LATSCHINOFF); bei der Cholestolrk. giebt es Gelbfärbung mit grüner Fluoreszenz, später Rotfärbung mit gelber Fluoreszenz (eosinähnlich), giebt kein swl. Hydrazon; wird durch Wasserentziehung (mittels alkoh. KOH oder H_2SO_4) leicht zu Oxycholestenon, nebenbei entsteht eine zweite, noch nicht untersuchte Verb. Obgleich ein Diacetat noch nicht erhalten wurde, ist die Verb. gemäfs der leichten Wasserabspaltung ein d-Glykol. Additionsvermögen für Br liefs sich an der Lsg. in Chlf. oder CS_2 nicht sicher erkennen.

Durch gesteigerte Oxydation des Cholesterins liefsen sich die indifferenten Prodd. nicht zum Verschwinden bringen. Mit 24 Atomen O auf 1 Mol. Cholesterin wurde eine indifferente Verb., $C_{27}H_{40}O_5$, mkr. Krystalle, F. 171°, erhalten; daneben entstand eine S., deren Cu-Salz $C_{19}H_{30}CuO_5$ zu sein scheint. Die Oxydation von Cholesterylacetat verlief weit schwerer, als die des Cholesterins. Mit 6 Atomen O wurde analog oben beim Erhitzen auf dem Wasserbade neben sauren zwei indifferente Verbb. gewonnen, welche durch Umkrystallisieren aus h., 80°/₀ig. A. getrennt wurden. Beim Erkalten schied sich β-Oxycholestenolacetat aus, die Mutterlauge lieferte auf Wasserzusatz feine Nadeln einer anderen Verb. Beide Substanzen lassen sich auch gut durch 75°/₀ig. Methylalkohol trennen, in welchem letztere weit leichter l., als erstere. *β-Oxycholestenolacetat*, $C_{27}H_{41}O_2.C_2H_3O$, viereckige Täfelchen, F. 152—153°, addiert Br weder in Chlf., noch in CS_2, bildet kein in A. unl. Phenylhydrazon, läfst sich mit Essigsäureanhydrid nicht weiter acetylieren; wird durch gelindes Sd. mit verd. methylalkoholischer Na-Methylatlsg. verseift zu *β-Oxycholestenol*, $C_{27}H_{42}O_2$, aus 75°/₀ig. Methylalkohol verfilzte, feine Nadeln, F. 157°, addiert kein Br, giebt kein Phenylhydrazon. Wurde β-Oxycholestenolacetat mit alkoh. KOH verseift, so resultierte durch gleichzeitige Wasserabspaltung *Oxycholesterylen*, $C_{27}H_{40}O$, aus 80°/₀igem A. schöne, farblose Blättchen, F. 112°, addiert in Chlf. oder CS_2 lebhaft Br. Aus der CS_2-Lsg. wurde das Dibromid fast rein erhalten, $C_{27}H_{40}Br_2O$, mkr. Nädelchen bei 91—92° zers. — Der aus der Mutterlauge des β-Oxycholestenolacetates erhaltene Körper, $C_{29}H_{48}O_4$ oder $C_{29}H_{44}O_4$, feine Nadeln, F. 154°, konnte seiner Natur nach noch nicht aufgeklärt werden. Sein Verseifungsprod. durch verd. Na-Methylat krystallisiert aus verd. A. in Blättchen, F. 217—218°, unter Bräunung. Vorbeschriebene Körper geben bei der Cholestolrk. nur gelbliche Lsg. mit grünlicher Fluoreszenz. — Analoge Oxydation von Cholesterylbenzoat ergab neben wenig sauren Verbb. das Benzoat einer Substanz $C_{27}H_{42}O_3$ oder $C_{27}H_{44}O_3$. — Analoge Oxydation von Cholesterylchlorid führte zu einer indifferenten Verb. $C_{27}H_{41}ClO$, *Oxychlorcholesten*, Nadeln, sintert bei 112°, F. 121—122°, addiert in Chlf. kein Br, wird von unverändertem Cholesterylchlorid auf Grund seiner weit höheren Löslichkeit in A. getrennt; mit Acetanhydrid behandelt, ergab es eine in fettglänzenden Blättchen krystallisierende Substanz, welche indes kein Acetat ist. — Über die sauren Oxydationsprodd. werden nur vorläufige Angaben gemacht. Mit 6 Atomen O oxydiert, gab das Cholesterin und seine Derivate eine S. mit 27 C und eine mit 19 C. Das Gemenge dieser beiden, mit HNO_3 weiter oxydiert, ergab eine in W. l. S. mit 11 C, vielleicht Pyrocholesteryls. (TAPPEINER). Oxydation mit 24 Atomen O führte nur zu einer S. mit 19 C. Cholesterylacetat oxydiert, lieferte eine S. mit 27 C und eine mit 19 C, welche um ein O ärmer sind, als die aus Cholesterin erhaltenen. Aus Cholesterylchlorid u. Cholesterylen resultierten SS. mit 27 C. Es scheint demnach, dafs bei Oxydation stufenweise Komplexe von 8 C abgespalten werden. (Monatshefte für Chemie **19**. 579—603. 24/9. [9/7.].) SCHMITZ-DUMONT.

Hugo Winternitz, *Über neuere Arbeiten zur Chemie des Muskels und zur Nahrungsmittelchemie des Fleisches.* Zusammenfassendes Referat. Unsere Kenntnisse von den Eiweifskörpern des Muskelplasmas fufsen hauptsächlich auf den Arbeiten von KÜHNE und HALIBURTON, deren Auffassungen aber in verschiedener Beziehung divergieren. Der Versuch, dieselben in Einklang zu bringen, hat zu mancher Unklarheit geführt. So ist namentlich das Kapitel von der „Myosingerinnung" reich an Widersprüchen, wozu nach Vf. das schematisierende Streben, die Vorgänge der Plasmagerinnung des Muskels mit denen der Blutgerinnung in Analogie zu setzen, das seinige beigetragen hat. Die umfassende Bearbeitung des Gegenstandes durch FÜRTH (**95**. II. 996) klärt manche dieser Widersprüche auf. Das Muskelplasma enthält zu ca. 20°/₀ seiner Eiweifsmenge einen als Globulin charakterisierten Eiweifs-

körper, das *Paramyosinogen* HALIBURTON's, das die Tendenz zeigt, in eine fibrinähnliche Modifikation überzugehen, welche von FÜRTH als *Myosinfibrin* bezeichnet wird. Die Eigenschaften desselben sind bereits in dem oben zitierten Referat angeführt. Etwa 75—80% der Gesamteiweifsmenge werden von einem bei 55—65° gerinnenden Eiweifskörper gebildet, der durch $(NH_4)_2SO_4$ bei einer Konzentration von 26—40% gefällt wird, aber sich bei der Dialyse nicht ausscheidet. Das durch Salz gefällte *Myosinogen* zeigt nur geringe Neigung, in eine unl. Modifikation, *Myogenfibrin*, überzugehen. Dagegen verwandelt sich das durch Dialyse nicht fällbare Eiweifs, *Myosinogen* HALIBURTON's, unter Bildung eines l. Zwischenprod. spontan in die unlösl. fibrinähnliche Modifikation. Dieses sekundäre Umwandlungsprod. des Myosinogens, das *lösliche Myogenfibrin*, findet sich schon als präformierter Eiweifskörper im Muskelplasma vor, und zwar reichlicher im Plasma des Froschmuskels, als in dem der Warmblüter, gerinnt bei 30—40° verhält sich Salzen und der Dialyse gegenüber ähnlich wie das Paramyosinogen u. geht, wie dieses, leicht in eine unl. Modifikation, in das vorhin genannte Myogenfibrin, über. Das KÜHNE'sche Myosin ist mit dem Paramyosinogen HALIBURTON's identisch; jenes Gerinnsel, welches sich spontan im Muskelplasma bildet u. bei niedriger Temperatur allmählich, bei 40° momentan gerinnt, entspricht dem in die fibrinähnliche Modifikation übergegangenen l. Myogenfibrin, u. das durch SS. aus dem Plasma gefällte Myosin ist ein Gemenge von Paramyosinogen und Myosinogen. Es vollzieht sich die Spontangerinnung des Muskelplasmas nach folgendem Schema:

Myosin (Paramyosinogen HALIBURTON's)	Myogen (Myosinogen HALIBURTON's)
↓	↓
Myosinfibrin	Lösl. Myogenfibrin
	↓
	Myogenfibrin

Später berichtete v. FÜRTH, dafs das Blutserum die Gerinnung der Muskeleiweifskörper zu hemmen vermag. Vf. spicht dann weiter über die Versuche von MILROY (**96**. I. 258) hinsichtlich der Gerinnung der Albuminstoffe des Fleisches beim Erhitzen, sowie über die Mitteilung von HAISER (**95**. I. 1178), welche die *Inosinsäure* betrifft, und diejenigen von SIEGFRIED (**94**. II. 998; **95**. I. 888; **96**. I. 1107) über *Phosphorfleischsäure* und *Fleischsäure*, um schliefslich auf die das Fleischextrakt u. dessen Nährwert behandelnden Arbeiten von KEMMERICH (**94**. I. 296. 1062), STUTZER (**95**. I. 894; II. 508. 848) und KÖNIG und BÖHMER (**96**. I. 129) zu kommen. Von anderen Extraktivstoffen wird die Wichtigkeit des Glykogens für die Fleischunters. (cfr. BRÄUTIGAM und EDELMANN, **93**. II. 889; NIEBEL, **95**. II. 323), ferner die Schwierigkeit der Extraktion des Fettes aus Fleisch mittels Ä. (DORMEYER, **95**. II. 578), sowie die Bestimmung desselben und die STEIL'sche Arbeit (**95**. II. 570) über die mechanische Auslese des Fettes, um Fleisch von bestimmtem Nährwert zu erhalten, erwähnt. (Hyg. Rundsch. **6**. 821—28.) PROSKAUER.

C. E. S. Philipp, *Die Elektrolyse der Milch.* Aus vorliegendem von F. v. S. gelieferten Referat über eine Mitteilung von PHILIPP ist zu entnehmen, dafs Milch, zwischen Platinelektroden elektrolysiert, an der Anode eine schwammige M., aus Caseïn und Fett bestehend, abscheidet. Durch fortgesetzte Elektrolyse lassen sich schliefslich alle festen Bestandteile aus der Milch ausscheiden. [Das Referat ist in

den übrigen Einzelheiten infolge mangelhafter Übersetzung der englischen Abhandlung unverständlich. Der Ref.] (Elektrochem. Ztschr. **3**. 153—54.) SCHMITZ-D.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. Rapp, *Einfluſs des Sauerstoffs auf gärende Hefe.* CHUDIAKOW hat (**94**. II. 291) berichtet, daſs die Gärthätigkeit von Bierhefe beim Durchleiten von Luft durch die Zuckerlsg. ungünstig beeinfluſst, ja fast ganz zum Stillstand gebracht werden kann, während Durchleiten von Wasserstoff diesen Einfluſs nicht ausübt. Vf. wiederholt die Verss. von CHUDIAKOW unter Abänderung einiger Bedingungen, kann aber CHUDIAKOW's Resultase nicht bestätigen. Weder Luft, noch Sauerstoff, noch Wasserstoff beeinflussen die Gärthätigkeit, wenn sie in mäſsigen Mengen durch die Fl. geleitet werden. Alle aber hindern die Gärung, wenn sie in groſsen Mengen durchgeleitet werden, so daſs die Fl. in heftige Bewegung kommt. Dieselbe Wirkung kann man erreichen, wenn man die Gärflüssigkeit in einem Schüttelapparate schüttelt. Demnach ist nicht die chemische Natur des angewandten Gases, sondern der mechanische Effekt des Schüttelns der Grund für die Hemmung der Gärung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1983—85. 21/9. [14/7.] München. Hyg. Univ.-Inst.) FROMM.

Gab. Bertrand, *Über die gleichzeitige Gegenwart der Lakkase u. der Tyrosinase im Saft einiger Pilze.* Es gelang dem Vf., diese beiden Fermente in demselben Pilz nachzuweisen. Zur Trennung der beiden Prodd. wurde folgendermaſsen verfahren. $1^1/_2$ kg frisch gepflückter Russula delica wurden mit dem gleichen Gewicht Chloroformwasser bei gewöhnlicher Temperatur maceriert und durch Auspressen 2 l Fl. gewonnen, welche mit 3 l $95^0/_0$ig. Alkohol versetzt wurde. Es entsteht ein Nd. Das Filtrat ist sehr wirksam, verliert aber seine oxydierenden Eigenschaften beim Stehen besonders bei Einw. des Lichtes. Verdampft man aber bei 50° im Vakuum die Fl. bis auf $^1/_2$ l, so erhält man eine Fl., welche sehr energisch Hydrochinon und Pyrogallol oxydiert, auf Tyrosin aber ohne Einw. ist. — Der Nd. wird mit Chloroformwasser und A. gewaschen, dann bei 35° getrocknet. Es wurden so 7 g eines Prod. erhalten, welches in k. W. anscheinend keine Veränderung erleidet. Nach einigen Stunden reagiert die farblose Fl. kaum mit Hydrochinon und Pyrogallol, oxydiert Tyrosin aber sehr schnell. — Man muſs nach diesen Resultaten annehmen, daſs Lakkase und Tyrosinase zwei verschiedene Formeln sind, welche nebeneinander in demselben Pflanzensaft vorkommen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 463—65. [14/9.*].) HESSE.

Jean Effront, *Studie über die Milchsäuregärung.* Vf. legt in der vorliegenden Studie in groſsen Umrissen den Prozeſs der Milchsäuregärung dar, wie sich derselbe praktisch seit seiner Kenntnis entwickelt, und schildert die Umwandlungen, welche die Auffassung über sein Wesen erlitten hat. Schlieſslich führte er selbst einige Versuche über die Milchsäuregärung aus, die zeigen, daſs der Nutzen der in der Praxis eingeleiteten Milchsäuregärung nicht auf einer antiseptischen Wirkung der gebildeten Milchs. beruht, sondern daſs die allgemeinen Bedingungen, unter denen man industriell die Milchsäuregärung ausführt (Konzentration, Acidität des Mostes, Gärungstemperatur) sehr wesentlich den physiologischen Charakter der Gärungserreger beeinflussen, und daſs die Zellen, welche unter diesen Bedingungen erzeugt werden, durch ihre groſse Aktivität gekennzeichnet sind. Die Aktivität eines Gärungsmikroorganismus hängt überhaupt von seiner fermentativen Fähigkeit ab. Eine Hefe, die unter Bedingungen gezüchtet ist, die nur ein schwaches fermentatives Vermögen hervorrufen, wird wieder sehr wenig aktive Zellen liefern. Sind hingegen die Bedingungen für die Produktion der Gärungserreger günstige, und ist das Verhältnis zwischen dem

verschwundenen Zucker und der gebildeten Hefe ein beträchtliches, so resultieren Zellen, die eine um so gröfsere Aktivität besitzen, je mehr die fermentative Kraft bei der Gärung angeregt war. Die Aktivität hängt also ab von den Ernten; eine Hefe, welche eine starke Ernte gegeben hat, wird wenig aktive Zellen liefern, während die gleiche Hefe, kultiviert in einem an Nährstoffen reichen Most, aber unter Bedingungen, welche dazu angethan sind, das Wachstum einzuschränken, Generationen entwickeln wird, die stark aktiv sind. Unter den Verhältnissen, unter denen man in der Praxis zur Milchsäuregärung greifen mufs, kann die Reproduktion von Hefen keine beträchtliche sein, und die Aktivität der Hefe ist dann eine Folge ihrer schwachen Entw. Die Säuerung vollzieht sich industriell bei 50° C. Die Wahl dieser Temperatur kann man dadurch begründen, dafs dabei eine Auswahl des Fermentes zum Vorteil einer besonderen Spezies von Milchsäureerregern stattfindet, die nur bei höherer Temperatur gedeihen, und dafs diese Art wieder eine Säuerung veranlafst, die schneller eintritt und von einem Minimum an flüchtigen SS. bedingt ist. (Ann. Inst. Pasteur **10**. 524—44. 25/9. Brüssel.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ohlmüller, *Gutachten über die Erweiterung der Stettiner Wasserversorgung durch Zuziehung von Grundwasser.* Vf. schildert das Stettiner Wasserwerk, welches Oderwasser durch Sandfiltration reinigt, die Mangelhaftigkeit des W., die besonders während der letzten Choleraepidemie 1892/93 in verhängnisvoller Art sich bemerkbar machte, und die Verbesserungen, die das Werk infolgedessen erhielt. Es werden die chemischen und bakteriologischen Untersuchungsergebnisse vom Leitungswasser mitgeteilt, von denen besonders diejenigen einen hohen Wert besitzen, welche die Vorzüge der bakteriologischen Kontrolle der einzelnen Filter gegenüber der gleichen Untersuchungsart des W. aus den Reservoirs darthun. Da man in Stettin damit umgeht, Grundwasser für die Versorgung heranzuziehen, so werden die Resultate der chem. Unters. des erbohrten Grundwassers im Bericht veröffentlicht.

Vf. erörtert die Zulässigkeit einer Mischung des Grundw. mit dem filtrierten Oderw. (Ein solches Gemisch ist jedenfalls hygienisch gleich zu erachten der Versorgung mit filtriertem Oberflächenw.; es müssen die Filter trotzdem bakteriologisch kontrolliert werden. Man kann wohl sagen, dafs das filtrierte Oberflächenw. durch Beimischung von Grundw. in der Regel wenig oder fast gar nicht hinsichtlich seiner etwaigen infektiösen Beschaffenheit verbessert wird, wohl aber wird das Grundw. durch Mischen mit Oberflächenw. in seiner Qualität stets verschlechtert. D. Ref.) Die Schlufsfolgerungen lauten folgendermafsen: 1. Die Anlage der Stettiner Wasserfiltrationswerke ist geeignet, ein den hygienischen Forderungen entspr. Filtrat zu liefern. — 2. Das auf dem Gelände des Wasserwerkes in einer Tiefe von 24 m erbohrte Grundw. ist nur wegen seines Eisengehaltes zu beanstanden. — 3. Letzterer ist so hoch, dafs eine Enteisenung des Grundw. erforderlich wird, sei es, dafs dieses für sich allein oder vermischt mit filtriertem Oderw. zur Versorgung der Stadt herangezogen wird. — 4. Unter dem Einflufs des gegenwärtigen Leitungsw. hat sich in den Bleileitungen des Rohrnetzes eine deckende Oxydschicht gebildet, welche die Auflsg. von Blei in hinreichendem Mafse verhindert. Die gleiche Wirkung des filtrierten Oderw. ist auch zu erwarten, wenn zu diesem das Grundw. hinzutreten sollte. (Arbb. Kais. Ges.-A. **13**. 137—51.) PROSKAUER.

Theodor Beyer, *Über Wäschedesinfektion mit dreiprozentigen Schmierseifenlösungen und mit Kalk.* Die bisher vorgeschlagenen Mittel zur Wäschedesinfektion sind vom praktischen Gebrauche deshalb ausgeschlossen, weil entweder die Wäsche beschädigt wird, der Preis zu hoch ist, oder das Mittel Giftigkeit oder unangenehmen

Geruch besitzt. Diese Mifsstände scheinen durch die Anwendung der gewöhnlichen Schmierseife zur Desinfektion gehoben, die nach den gewöhnlichen Vorschriften in 3%iger Lsg. hierfür hergestellt wird. Jedoch sind Verss. über die Wirkungen solcher Seifenlsg. auf pathogene Keime, die bei der Wäschedesinfektion in Betracht kommen, noch nicht angestellt. Vf. suchte auf Veranlassung A. Gärtner's diese Lücke auszufüllen, indem er Schmierseifen verschiedener Fabriken mit verschiedener Alkalität (Spur bis 0,0963% an freiem Alkali) in den Bereich der Prüfungen zog; von pathogenen Keimen berücksichtigte er die Choleravibrionen, Typhusbacillen, Bact. coli, Staphyloc. pyogen. aureus, Diphtheriebacillen. Die Temperaturen waren die in der Praxis üblichen, ebenso die Einwirkungsdauer.

Die gewöhnliche grüne Schmierseife war in 3%iger Lsg. nur dann als Desinfiziens bei mit Cholerakot besudelter Wäsche anwendbar, wenn die Wäsche mindestens eine Stunde in der Seifenlsg. auf 50° erwärmt wurde u. dann noch 24 Stdn. in der Fl. verblieb. Weniger von Belang schien die Alkalinität zu sein; Seifen mit Ammoniakalkalität sind jedenfalls auszuschliefsen. Bei Typhuskotwäsche u. Bact. coli sind die Resultate ähnliche; hier ist die Einw. der 50° w. Fl. auf 3 Stdn. u. das Liegenlassen darin auf 48 Stdn. auszudehnen. Staphyloc. pyog. aureus wurde erst nach 48-stünd. Einw. der verschiedenen Seifenlsgg. vernichtet, und mit Diphtheriebacillen infiziertes Serum durch die 3%ige „Naturkernseifen"-Lsg. bei 50° nach 1—3-stündiger Einw. desinfiziert. Da also die für Seifenlsgg. gefundenen Bedingungen zur sicheren Desinfektion in der Praxis nur schwer erfüllbar sind, hat Vf. auf Gärtner's Vorschlag das Kalkw. auf seine Brauchbarkeit zur Wäschedesinfektion hin geprüft. Hierbei zeigte es sich, dafs das Kalkw. (in gesättigter Lsg.) die hineingelegte Wäsche nach 48 Stdn. sicher desinfiziert; will man die Wäsche schon nach 24 Stdn. desinfiziert haben, so mufs man sie vorher in überschüssigem Kalkw. abspülen u. eine Zeitlang darin liegen lassen, alsdann in frisches Kalkw. thun, worin sie noch 24 Stdn. verbleibt. Hierbei ist das Ausschlaggebende die zweimalige Behandlung der Wäsche mit frischem Kalkw. und der mechan. Effekt des Abspülens, nicht der höhere Gehalt an $Ca(HO)_2$. Wie Verss. ergaben, wird Wolle durch diese Behandlung in Farbe u. Festigkeit sehr ungünstig verändert, während Leinewand wie Baumwolle in ihrer Farbe gar nicht, erstere auch nicht in der Festigkeit, Baumwolle in der Festigkeit nur sehr wenig beeinflufst wird. Aus diesem Grunde sind Wollstoffe von einer Desinfektion mit Kalkw. auszuschliefsen, dagegen kann bei Leinewand u. Baumwolle dieses Desinfektionsmittel ohne Schaden angewendet werden. (Z. Hyg. **22**. 228—62. Hannover. Hyg. Inst. Jena.) Proskauer.

Wilhelm Dreyer, *Duncker's Dampffeuchtigkeitsmesser.* Dieses Instrument ist von Duncker in seiner Arbeit: „Über das Eindringen des Wasserdampfes in Desinfektionsobjekte" (Leipzig 1892) beschrieben worden und dient dazu, festzustellen, ob im Innern der Objekte reiner, gesättigter Wasserdampf von 100° vorhanden sei, der allein eine sichere Desinfektion verbürgt. Vf. hat auf Veranlassung von Professor Wolffhügel den Dampffeuchtigkeitsmesser einer Nachprüfung unterzogen. Hierbei ergab sich zunächst, dafs die Länge der verwendeten Darmsaiten des Dampffeuchtigkeitsmessers nicht ohne Einflufs auf das Eintreten der Meldung war. Funktionsstörungen des App. können bedingt sein durch falschen Kontakt der Schleife an der Metallwand der Hülse oder durch Feuchtwerden der hygroskopischen Darmsaite, was zu einer vorzeitigen Meldung Veranlassung geben kann. Zu einem Ausbleiben des Signals kann es kommen infolge des Auftretens eines Oxydbelages auf den Kontaktstellen. Übereinstimmend mit Dräer konnte nachgewiesen werden, dafs der Dampffeuchtigkeitsmesser auch auf feuchte, heifse Luft von Temperaturen zwischen 80—95° reagiert. Endlich haben Verss. mit bakteriologischen Proben, die sowohl frei, als auch in Wäschebündel eingeschlossen im Desinfektionsraume angeordnet waren, dar-

gethan, daſs das Instrument früher, als es DUNCKER voraussetzt, meldet, bevor also ein luftfreier, gesättigter Wasserdampf von 99—100° etwa 4—5 Min. lang eingewirkt hat, dann aber auch, daſs er wesentlich verspätet diese Angabe machen kann. Es ist bei den Versuchen vorgekommen, daſs ein Desinfektionserfolg ohne Anzeige des DUNCKER'schen Instrumentes erzielt war, woraus man wieder den Schluſs ziehen kann, daſs es beim Desinfizieren mit Wasserdampf doch nicht gar so ängstlich darauf ankommen kann, daſs der letzte Rest von Luft aus den Objekten ausgetrieben ist. Es ist des weiteren vom Vf. aber auch gezeigt worden, daſs der Dampffeuchtigkeitsmesser meldet, auch ohne daſs es nach Einhalten der erforderlichen Einwirkungsdauer zu einem Desinfektionserfolg kommt. Da sich nach den vorliegenden Beobachtungen das gebräuchliche Kontaktthermometer wiederholt zuverlässiger in der Anzeige erwiesen hat, so hält Vf. das Bedürfnis für einen Kontrollapparat, wie den Dampffeuchtigkeitsmesser, als thatsächlich nicht vorliegend. Die Verss. bestätigten demnach im groſsen u. ganzen die gegen die Verss. von DUNCKER auch von anderer Seite erhobenen Einwände. (Z. Hyg. **22.** 314—38. Hyg. Inst. Göttingen.) PROSK.

H. Kionka, *Über die Giftwirkung der schwefligen Säure und ihrer Salze und deren Zulässigkeit in Nahrungsmitteln.* Vf. hat durch Tierverss. mit SO_2, Sulfiten und einem diese Verbb. enthaltenden Präservesalz an Kalt- und Warmblütern die Schädlichkeit der genannten Präparate festzustellen gesucht. Als Präservesalz diente das von HEYDEN & Co. in Wittenberge in den Handel gebrachte „Meat Preserve Krystall“, das nach B. FISCHER 7,5% SO_2 enthält. Zunächst SO_2 betreffend, zeigt Vf., daſs die lokalen, in der Lunge veranlaſsten Wirkungen der mit atmosphärischer Luft in verhältnismäſsig schwacher Konzentration eingeatmeten SO_2 vollkommen genügen, den Tod herbeizuführen. 0,02—0,04 g Na_2SO_3 (mit 42,98% SO_2) Fröschen injiziert, übte eine schädigende Wirkung auf das Herz u. auſserdem eine lähmende Wirkung auf das Centralnervensystem und eine schwächer schädigende auf die motorische Peripherie aus. Die Verss. mit Natriumsulfit selbst u. besonders das dieses Salz enthaltende Präservepräparat zeigten weiter, daſs Hunde, die so viel davon im Fleische mit der Nahrung erhalten hatten, als nach der Gebrauchsanweisung von diesem Präparate zugesetzt werden darf, bei einer allerdings reichlichen Fleischfütterung schwere Schädigungen an den verschiedenen Organen, namentlich Lungen und Nieren, erlitten. Das Präservesalz ist also entsprechend seinem Gehalt an Na_2SO_3 giftig. Die Vergiftung kann durch subkutane Anwendung oder (auch bei Tieren, die erbrechen können) durch interne Darreichung (Verfütterung) des Mittels hervorgerufen werden. Die Giftwirkung ist ebenso wie diejenige des Na_2SO_3 im wesentlichen: 1. Eine lokal reizende u. den Magen infolge der Entw. von SO_2 ätzende. — 2. Eine die Zirkulation (Blutdrucksenkung) schädigende. — 3. Eine Blutgiftwirkung (Blutungen, Entzündungen). Bei länger fortgesetzter Darreichung kleiner Mengen kommt nur die letzte der drei Wirkungen in Betracht; sie kann aber auch schon durch einmalige kleine Dosen erzeugt werden u. dauernde Schädigungen hervorrufen, während die zweite Wirkung meist schnell wieder vorübergeht. Das Präservesalz besitzt auch in den zur Behandlung des Fleisches behufs Konservierung angegebenen Mengen — für Hunde wenigstens — eine ausgeprägte Giftwirkung.

Vf. bespricht im folgenden Abschnitt die schweflige S. und ihre Salze in ihrer Anwendung zur Konservierung von Fleisch, Wein u. Bier, Gemüsen u. Früchten und zeigt, daſs die Verwendung derselben nicht allein vom gesundheitlichen Standpunkte, sondern auch vom ökonomischen (Preis der Präparate) möglichst einzuschränken, bezw. zu verbieten sei. In diesem Teile der Arbeit findet sich eine Zusammenstellung der im Handel vorkommenden Präservesalze und SO_2-haltigen Konservierungsfll. mit ihrem Gehalt an SO_2 u. Angabe ihrer sonstigen Bestandteile. (Z. Hyg. **22.** 351—97. Hyg. Inst. Breslau.) PROSKAUER.

L. Vaillard und **G. H. Lemoine**, *Über die Desinfektion durch Formaldehyddämpfe.* Für Desinfektionszwecke sind von TRILLAT drei App. angegeben worden: 1. ein solcher zur Oxydation des Methylalkohols, 2. zur Entw. von feuchten Formaldehyddämpfen u. 3. trockener Dämpfe dieses Aldehyds. Von diesen prüften Vff. eingehend den zur Entw. dienenden Autoklaven, in welchem das gewöhnl. Formalin (40%ige Formaldehydlsg. des Handels) unter Druck mit $CaCl_2$-Lsg. zusammen erhitzt wird, u. die Dämpfe durch enge Röhren in den zu desinfizierenden Raum gedrückt werden. Die Verss. mit den verschiedensten Infektionsstoffen gelangten einmal in einem 39 cbm u. dann in einem 660 cbm fassenden Raume zur Ausführung. Nur einzelne Verss. wurden mit Formaldehydlampen u. mit feuchten Formaldehyddämpfen angestellt. Die besten Resultate wurden mit dem Autoklaven erzielt. Hier zeigte sich der Formaldehyd als ein Desinfektionsmittel, dessen Wirkung diejenige von $HgCl_2$ in Sprayform weit übertraf. Seine Wirkung erstreckt sich meist nur auf diejenigen Bakterien, die offen ausgelegt u. daher unmittelbar den Dämpfen ausgesetzt waren, bisweilen aber auch auf solche, die von dünnen Eiweißhüllen umgeben waren. Besonders wirksam erwies sich der Formaldehyd auf die vegetativen Formen der Bakterien, während sein Einfluſs auf die Sporen sehr gering, oft sogar gleich Null war. Um sicher desinfizieren zu können, müssen die Formaldehyddämpfe schnell u. zugleich in groſser Menge entwickelt werden.

Der Formaldehyd stellt ein Desinfektionsmittel vor, das in erster Linie zur Desinfektion der Umfassungsflächen von Wohnräumen in Betracht kommen wird. Aber er polymerisiert sich schnell und bildet dann einen trägen Körper. Daher wird er nur in praxi von Wert sein für die Vernichtung freiliegender Infektionsstoffe. Staub gegenüber war er oft wirkungslos; ebenso zeigten die Verss., daſs Matratzen oder mit Fäkalien beschmutzte Gegenstände nicht völlig zu desinfizieren waren, weil eine schwache isolierende Schicht genügt, um sein Desinfektionsvermögen zu schwächen. In Stoffalten eingelegte Infektionserreger wurden ebenfalls nicht vernichtet. Der Formaldehyd ist also keineswegs dazu bestimmt, die Dampfdesinfektion zu ersetzen; Wäsche, Bettzeug und Bücher werden nur durch letztere zu sterilisieren sein. Daher beschränkt sich die Verwendung des Formaldehyds auf die Desinfektion der Wände, Fuſsböden, Decken und der Oberfläche von Gegenständen überhaupt. (Ann. Inst. PASTEUR **10**. 481—87. 25/9.) PROSKAUER.

U. Antony u. **T. Benelli**, *Versuche mit Trinkwässern, welche Bleiröhren durchlaufen haben.* (Vorläufige Mitteilung.) Vff. benutzen die früher (**96**. I. 1175) beschriebene Methode, um zu bestimmen, wie viel Blei im W. gel. bleibt, welches unter verschiedenen Bedingungen längere Zeit mit metallischem Blei in Berührung bleibt. Die gröſste Menge Blei finden die Vff. im gelüfteten W. Die Thatsache, daſs fortwährend gelüftetes W. geringere Mengen Blei enthält, könnte mit der mutmaſslichen Bildung eines weniger l. Hydratoxyds erklärt werden, Vff. ziehen aber vor, diesen Umstand auf die Ggw. gröſserer Mengen CO_2 zu schieben, da sich ergiebt, daſs CO_2 die Menge des gelöst bleibenden Bleies herabsetzt. Die Gegenwart von Sulfaten setzt die Menge des gel. bleibenden Bleies herab, ebenso die Gegenwart von Chloriden. — Die Menge des im W. gel. bleibenden Bleies ist nicht immer proportional der Intensität der Ätzung, welche das Blei erlitten hat. So ist die Ätzung des Bleies stark bei Ggw. von CO_2, die gel. bleibende Menge dagegen sehr gering; ähnliches gilt von W., welches Sulfate oder Chloride enthält. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 97—107. 31/8. [30/3.] Pisa. Univ.-Lab. f. allgem. Ch.) FROMM.

H. Höck, *Über die Anwendung von Dr. Lahmann's „vegetabiler Milch“.* Vf. hat in der Wiener Findelanstalt Ernährungsverss. mit LAHMANN'scher vegetabiler Milch an 31 Säuglingen angestellt, die im ganzen befriedigende Resultate aufwiesen. Nach STUTZER enthält diese Milch (von der Firma HAWEL & VEITHEN in Köln aus Mandeln u. Nüssen unter Beigabe von Zucker hergestellt):

Fett	Pflanzencaseïn	Rohrzucker	Pflanzendextrin	Kalk, Kali etc.	W.
24,6%	7,5%	41,8%	1,3%	0,68%	24,44%.

Das Präparat enthält keine freien SS. Die Asche besteht aus:

K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	Kresolsäure
20,6%	4,0%	35,8%	0,55%	0,68%	31,2%	6,07%	1,1%.

Vf. empfiehlt die vegetabile Milch als Zusatz zur Kuhmilch, um diese der Frauenmilch ähnlicher zu machen. (Wien. med. Wchschr. **1896**. Nr. 11, 12, 13; Hyg. Rundsch. **6**. 850—51.) PROSKAUER.

Eduard Späth, *Über neuere Verfälschungen von Gewürzen.* In neuerer Zeit werden den Gewürzen vielfach erhebliche Mengen extrahierter Gewürze zugemischt. Diese Manipulation geschieht nicht nur bei Nelken und Zimmt, sondern namentlich auch bei Pfeffer u. bei Ingwer. Extrahierter Ingwer wird nicht nur echtem Ingwer, sondern auch dem Pfeffer zugemischt. In Pfeffer wurden ferner noch aufser 8—10% Pfefferstielen zuweilen Linsenmehl, extrahierter Anis, weifser Mohnkuchen etc. angetroffen. Um den geringen, ganzen Penangpfeffer dem wertvolleren Singaporepfeffer ähnlich zu machen, wird ersterer gewaschen und mit Rufs oder Frankfurter Schwarz angefärbt. Auch andere ganze Gewürze, z. B. Kümmel, Koriander, Anis u. Fenchel werden mit extrahierten Samen vermischt, Fenchel soll auch noch mit Goldocker aufgefärbt werden. Piment erfährt häufig Zusätze von Pimentstielen und Pimentabsiebsel, auch von Wachholderbeeren. Macis war bis zu 50% mit gemahlener, künstlich gelb gefärbter Semmel verfälscht. Vf. giebt eine Reihe von ihm zufällig bekannt gewordenen Rezepten zur Darst. „rein gemahlener" und „präpariert" gemahlener Gewürze wieder, in denen sich die oben genannten Zusätze in grofsen Mengen vorfinden, und fordert energisch einen Deklarationszwang für alle Gewürzmischungen und Zusätze. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 308—13. [31/7.*] Nürnberg. Erlangen.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

E. Cohen, *Über ein bei der technischen Darstellung von phosphorsaurem Natron sich bildendes Phosphat.* Indem die durch Auslaugen von Phosphaten mit Schwefels. gewonnene, von As befreite Phosphors. in der Siedehitze mit Soda bis zur schwach alk. Rk. behufs Abscheidung der Fe-, Al-, Mn-, Ca-Phosphate neutralisiert wird, setzen sich in den eisernen Röhren, welche die Pumpe mit der Filterpresse verbinden, sowie in den Ventilen blaue krystalline Krusten ab. Dieselben bestehen aus einem stengeligblätterigen Aggregat intensiv himmelblauer, säulenförmiger Individuen, welche nach ihrer Spaltbarkeit dem monoklinen System angehören, sehr spröde sind, Härte 4 besitzen, in w. SS. ll. sind, dagegen einer kochenden Lsg. von phosphorsaurem Natron sowie kochendem W. gut widerstehen. Zus.:

Na_2O	MnO	CaO	MgO	NiO	Fe_2O_3	P_2O_5	H_2O	Summe
17,81	15,90	0,21	5,38	Spur	2,19	38,04	19,94	99,47.

Die blaue Färbung schreibt Vf. dem ursprünglith wohl als Oxydul vorhandenen Fe zu und kommt unter dieser Annahme zu der Formel $2(Na_2HPO_4) + (Mn, Fe, Mg, Ca)_3P_2O_8 + 7H_2O$. (Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereins für Neuvorpommern und Rügen **28**. 1—4.) HAZARD.

Orazio Rebuffat, *Theorie und Experimente über hydraulische Cemente.* Erwiderung an G. ODDO (vgl. S. 139) in Form eines Briefes. Vf. hält seine Kritik aufrecht. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 242—44. 15/9. [18/6.] Neapel.) FROMM.

G. Bodländer, *Die Chemie des Cyanidverfahrens.* Um zu entscheiden, ob die von MAC ARTHUR angegebene Gleichung:

$$(1.)\quad 2Au + 4KCN + 2H_2O = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2$$

oder die Gleichung von MACLAURIN, GOYDER und Anderen.

$$(2.)\quad 4Au + 8CNK + 2H_2O + O_2 = 4KAu(CN)_2 + 4KOH$$

die beim Cyanidverfahren stattfindenden Rkk. darlegt, hat Vf. einige Verss. unternommen. Es ergab sich, dafs das Gold bei Luftabschlufs nicht gel. wird, und dafs bei dem Prozefs eine Entw. von H nicht stattfindet. Da aber bei der Rk. auch H_2O_2 entsteht, so drückt auch die obige zweite Gleichung nicht aus, welche Rkk. stattfinden. Es folgen vielmehr die beiden Rkk.:

$$(3.)\quad 2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2O_2$$

und:

$$(4.)\quad 2Au + 4KCN + H_2O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH$$

einander beständig, so dafs also obige zweite Gleichung die Zusammenfassung von (3.) und (4.) ist und daher zwar das Resultat, aber nicht den Verlauf der Rk. darstellt. — Vf. beschreibt noch eingehender, wie der Nachweis des H_2O_2 gelang. Die Bildung desselben findet der Schnelligkeit der Auflösung des Au entsprechend statt. Am schnellsten l. sich Blattgold, welches zu den Verss. benutzt wurde, wegen seiner grofsen Oberfläche. Die Schnelligkeit der Auflsg. steigt mit der Konzentration der Cyanidlsg. Bei schnellerer Auflsg. findet wesentlich die Rk. (3.) statt, infolgedessen läfst sich dann mehr H_2O_2 nachweisen; bei langsamerem Auflösen wird das H_2O_2 zur Auflsg. von Au nach Gleichung (4.) verwandt. Vf. teilt noch einige Verss. mit, welche bezweckten, die Rk. (4.) durch Verseten der Cyankaliumlsg. mit Ätzkalk oder Indigcarmin zu eliminieren. Durch Versetzen der Lsg. mit gemessenen Lsgg. von Indigo u. Bestimmung des oxydierten Indigos wurde ermittelt, dafs die Bildung von ca. 70% der theoretischen Menge H_2O_2 nachgewiesen werden konnte, ein sicherer Beweis, dafs die Auflsg. von Au unter Entw. von H_2O_2 nach Gleichung (3.) stattfindet. — Erklärt wird die Auflsg. von Au in Cyankalium nur auf Grund der Dissociationstheorie. Es findet diese Rk. nach folgendem Schema:

$$2Au + 4\overset{+}{K} + 4\overset{-}{CN} + 2\overset{-}{OH} + 2\overset{+}{H} + O_2 =$$

$$2\overset{-}{Au(CN)_2} + 4\overset{+}{K} + 2\overset{-}{OH} + H_2O_2 \text{ statt.}$$

(Z. Angew. Ch. **1896**. 583—87. 1/10. [August] Clausthal. Bergakademie.) HESSE.

L. Battut, *Die Anwendung der Elektrizität zur Reinigung der Zuckerfabriksprodukte. (I. Teil.)* Vf. gliedert seine Abhandlung wie folgt: 1. Chemische Theorie der Elektrolyse, 2. ihre Anwendung u. 3. die Elektrodialyse. Der vorliegende erste Teil umfafst folgende Unterss. und Ausführungen des Vf.'s: Einw. des elektrischen Stromes auf neutrales oxalsaures Kali in alk. Lsg. unter Anwendung von Elektroden aus a. Pt und b. Zn. — Dasselbe in saurer Lsg. unter Anwendung von Elektroden aus a. Pt, b. Zn und c. Pb. — Bestimmung des Wertes der elektrolytischen Saftreinigung durch Unters. der Gase; Versuche mit Rübenrohsaft und Melasse. Volumetrische Methoden und gewichtsanalytische Methode, und zwar letztere a. elektrolytische Behandlung von Rübenrohsaft mit Platinelektroden, b. dasselbe mit Melasse, c. elektrolytische Behandlung von Melasse mit Bleielektroden. — Bedeutung der Metalloxyde bei der Elektrolyse. Einflufs des naszierenden Zustandes. a. Bleisuboxyd, b. Bleihydroxyd, c. Zinkhydroxyd. — Einw. der Elektrolyse auf die stickstoffhaltigen Substanzen des Rübenrohsaftes. Elektroden von a. Zn, b. Pb und c. Pt. — Einw. der Elektrolyse auf organische Kalksalze. — Einwirkung der Elektrolyse auf

Pektin. — Einw. der Elektrolyse auf Dextran. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. bis 653. Vortrag, gehalten auf dem internationalen Kongreſs für angewandte zu Paris.) Ha

W. Möslinger, *Über Maltonweine.* Als Ausgangsmaterial bei dem Sauer Verf. dient bestes Gerstenmalz. Die Darst. der Maische erfolgt in sog. Infusion unter Verhältnissen, die eine möglichst reichliche Maltosebildung Die nach dem Anschwänzen und Auspressen erhaltene 17—20°/₀ige Würze gesäuert, d. h. bei 50° mit einer vorher durch den Milchsäurebacillus Würze infiziert und so lange unter deren Einfluſs belassen, bis 0,6—0,8°/₀ entstanden sind, was nach 18—24 Stunden der Fall ist. Nunmehr wird die bildung durch Erhitzen auf über 75° unterbrochen und die Würze durch passender Mengen eines im Vakuum stark eingedickten Würzeextraktes auf Vergärung zweckmäſsige Anfangskonzentration von >20° Balling gebracht. erfolgter Abkühlung auf 25° wird die Sauer'sche „Hochgärung" durch einer sehr erheblichen Menge von in besonderer Arbeit herangezüchteter Süd der entsprechenden Rasse eingeleitet. Alsbald setzt stürmische Gärung ein vergorene Zucker wird von Zeit zu Zeit durch konz. Malzwürze oder Rohrzucker setzt und die Gärung bis zur Erreichung des gewünschten Alkohol- und Ext gehaltes 3—4 Wochen lang weiter geleitet. Nach Ablauf dieser Zeit werden die selbst oder durch Filtrieren geklärten vergorenen Würzen 3—4 Wochen lang „Warmlagerung" unterworfen, wobei unter Zutritt von keimfreier Luft u. der Wirkung der erhöhten Temperatur sich ein wesentlicher Teil der Umbildung Wein vollzieht. Die endgiltige Ausreifung erfolgt dann in kleinen Gebinden 2—5 hl durch Einkellerung in üblicher Weise, bis zur Flaschenreife nach vier Monaten. — Die auf dem Gärungswege erzeugte Milchsäure, wobei jede infektion ausgeschlossen ist, vertritt geschmacklich die in den Süſsweinen vorhandene Fruchtss., welche in den Maltonweinen niemals angetroffen werden, so daſs Zusätze dieser Art ausgeschlossen sind. Gegen jede Mischinfektion spricht vor Dingen der Gehalt an normalen Mengen flüchtiger SS. in den Maltonweinen höchsten Grade überraschend ist die Thatsache, daſs direkt durch die Hochgärung Alkoholgehalte von 18—19 Volumproz. erzielt werden, wie Vf. durch Laboratoriums verss. durchaus bestätigen konnte. Durch die Einw. der Hochgärung bei den tonweinen ist eine thatsächliche Überlegenheit derselben gegenüber Südweinen Handels betr. der Herkunft des A. erreicht worden. Im dritten Stadium, der lagerung, werden durch den zweckmäſsig geleiteten Oxydationsvorgang gewisse aus der Maischung und Vergärung herrührende Geruchs- und Geschmacksstoffe seitigt, wodurch latent gebliebene Bouquetstoffe sich entfalten und zweifellos entwickeln, namentlich der charakteristische Brotgeruch, der bei ungarischen weinen so angenehm auffällt.

Bei der Analyse von drei Maltonweinen und zwei eigenen Hochgärungs (IV. und V.) erhielt Vf. nachstehende Resultate:

Während Fresenius und Aufrecht auffallend niedrige Alkohol-Glycerin-Verhältnisse (100 : 2—3) nach Borgmann's Verf. der Glycerinbestimmung in den tonweinen konstatierten, hat Vf. nach dem Reichsverf. zwar zumeist recht Alkoholverhältnisse angetroffen, jedoch immer noch solche, welche nach den herigen Erfahrungen über die Glycerinbildung bei der Gärung als diskutabel scheinen und nicht notwendig auf einen Zusatz von A. zum fertigen Prod. lassen. Charakteristisch für die Maltonweine ist sowohl der höhere Extrakt und die höhere P_2O_5-Menge, wie auch die starke Rechtsdrehung, endlich das von Gerbstoff, das Schäumen beim Schütteln und die Glutintrübungen beim Abkühlen. Nach Fresenius führen die Maltonweine ca. $^1/_2$°/₀ eiweiſsartige

	I. Malton-Sherry	II. Malton-Portwein	III. Malton-Tokayer	IV.	V.
. . . .	1,024 48	1,043 92	1,090 30	1,031 12	1,032 06
tion	+13,13°	+8,80°	+26,06°	—	—
, Gramme in 100 ccm.	11,52	17,01	28,25	—	—
(Dextrose), e in 100 ccm . . .	5,59	11,04	17,74	—	—
eralstoffe, e in 100 ccm . . .	0,230	0,186	0,334	—	—
Gramme in 100 ccm .	0,084	0,059	0,128	—	—
„ „ „ „ .	0,565	0,72	0,695	0,80	0,63
„ „ „ „ .	0,060	0,08	0,070	0,06	0,06
„ „ „ „ .	12,30	12,90	9,61	13,71	14,34
lumprozente	15,50	16,25	12,12	17,28	18,08
in	0,70	0,624	0,808	0,676	0,734
lycerin	100 : 5,69	100 : 4,84	100 : 8,40	100 : 4,93	100 : 5,12

uptextraktbildner sind jedoch außer Maltose, Isomaltose, Lävulose, und Dex- mehrere Dextrine, die sich analytisch zur Zeit nicht näher charakterisieren — Durch die starke Rechtsdrehung der Maltonweine sind dieselben für den ngsmittelchemiker in unzweideutiger Weise charakterisiert, u. auch dem Wein- gegenüber bietet sich betreffs der Beurteilung keine Schwierigkeit, da die- den Anforderungen der Paragraphen 1 und 4 bei der üblichen vollen Dekla- ihrer Herkunft völlig entsprechen. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. etc. 3. 313—21. [31/1.*] Nürnberg. Neustadt a/d. Haardt.) HEFELMANN.

. Prior, *Leicht und schwer vergärbare Kohlehydrate.* Unter den Prodd. der tischen Stärkehydrolyse, also auch in der Bierwürze, findet sich unzweifelhaft hwer vergärbarer Körper, der bisher nach LINTNER und DÜLL als Isomaltose ehen wurde, während Vf. durch seine Verss. gefunden hat, daſs die Isomaltose existiert, sondern als Endprodd. der Stärkehydrolyse vielmehr drei Achroo- ine und Maltose auftreten. Isomaltose ist ein Gemenge von Achroodextrin mit ose, welches bei Behandlung mit essigsaurem Phenylhydrazin unreines Maltos- liefert, das die Eigenschaften des LINTNER'schen Isomaltosazons zeigt. Unter drei Achroodextrinen befinden sich die beiden Achroodextrine I und II von NER u. DÜLL, während das dritte, der Maltose nahestehende *Achroodextrin III* Vf. entdeckt worden ist. Dem Achroodextrin III, das in reinem Zustande = +171,1 und das Reduktionsvermögen 42,5 (Maltose = 100) zeigt, kommt dem Verfahren von RAOULT-BECKMANN die Formel $2(C_{12}H_{20}O_{10}) + H_2O$ zu. roodextrin III wird zwar von dem Hefentypus Saaz u. FROHBERG bei 25° nicht g vergoren, von FROHBERG mehr als Saaz, jedoch von Hefe LOGOS ganz ver- n; im Vakuumapp. Vf.'s tritt auch bei den Hefen Saaz und FROHBERG voll- dige Vergärung ein. Somit ist das Achroodextrin III derjenige schwer vergär- e Würzebestandteil, der die Verschiedenheiten im Endvergärungsgrad der Hefen z, FROHBERG u. LOGOS bewirkt, u. dem die bisher der Isomaltose zugeschriebene e Bedeutung für die Regelung des Vergärungsgrades u. der Nachgärung zukommt. schwierige Vergärbarkeit dieses Dextrins beruht zum Teil auf dem geringeren fusionsvermögen desselben, zum Teil aber auch auf dem Umstand, daſs dasselbe ch die Hefenmaltose zunächst zu Maltose hydrolysiert wird, die ihrerseits erst der in Glukose verwandelt werden muſs, um vergoren werden zu können. Die n chemische Erklärung der bei der Verwendung verschiedener Heferassen beob- hteten Gärungserscheinungen nebst allen daraus gezogenen Schlüssen ist dadurch

zunächst als irrig widerlegt worden, während die früheren Anschauungen Vf.'s nur insofern eine Lücke aufwiesen, als die Thatsache, dafs in dem unvergorenen Extraktrest der Hefen Saaz, Frohberg und Logos unvergorene Maltose enthalten ist, die bisher als Isomaltose gedeutet wurde, nur ungenügend erklärt wird. Eine befriedigende Erklärung ergiebt sich nur in den Gesetzen für den osmotischen Druck neben der Dichte der Zellenmembran, d. h. für das Durchlässigkeitsvermögen derselben für die in der Bierwürze enthaltenen Kohlehydrate und die darauf beruhenden Wechselwirkungen zwischen Nährfl. u. Zelleninhalt, worauf Vf. jüngst (**95.** II. 1099) hingewiesen hat. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3.** 322—24. [1/8.* Nürnberg]. Nürnberg.) Heffelmann.

J. **Moritz**, *Ergebnisse der Weinstatistik für 1894*. Der Vf. stellt die Ergebnisse der Weinstatistik für 1894 in ähnlicher Weise zusammen, wie dies für die beiden vorausgegangenen Jahre geschehen ist (**94.** II. 820; **95.** II. 515). Vergleicht man die gewonnenen Zahlen mit jenen aus den Jahren 1892 u. 1893, so zeigt sich in betreff des Gehaltes der Weine an Mineralbestandteilen eine fortschreitende erhebliche Abnahme der Abweichungen von dem Mindestwerte, welcher auf Grund der Bekanntmachung vom 29. April 1892 infolge des Zusatzes einer wss. Zuckerlsg. nicht unterschritten werden darf. Während weniger als 0,14 g Mineralbestandteile von den untersuchten Weinen:

	Aus dem Nahethale	Aus dem Main- und Rheingau
Im Jahre 1892	37,5%	27%

	Aus dem mittel- und ostdeutschen Weinbaugebiete	Aus dem Badischen Seebezirk
Im Jahre 1892	75%	14%

besafsen, zeigte kein einziger der aus den genannten Gebieten zur Unters. gelangten Weine des Jahrganges 1894 einen unter der erwähnten Zahl liegenden Gehalt an Mineralstoffen. Bei den Weinen aus dem Moselgebiete und dem Rheinthale unterhalb des Rheingaues sank dieser Gehalt unter 0,14 g Mineralbestandteilen in 100 ccm von 60% im Jahre 1892 auf 8,3%, bez. 25% im Jahre 1894, bei den Weinen aus dem bayerischen Weinbaugebiete von Unterfranken u. Aschaffenburg von 14% auf 1,4%. Wahrscheinlich ist der überraschend niedrige Aschengehalt vieler Weine des Jahres 1892 der grofsen Trockenheit dieses Jahres zuzuschreiben. Auch im Jahre 1894 sind es wieder die Moselweine, die sich durch niederen Gehalt an Mineralstoffen vor den anderen Weinen auszeichnen. Den geringsten Aschengehalt, 0,116 g in 100 ccm, zeigte ein Wein, der ebenfalls aus dem Moselgebiete stammte.

Der Extraktgehalt sinkt nur in einem Falle des Jahrganges 1894 unter die Grenze von 1,5 g in 100 ccm (bei einem badischen Weine aus dem Bezirke Moosbach mit 1,36 g). Dagegen kommen auch 1894, allerdings wieder nur in geringer Menge, Weine vor, bei denen der Extraktrest nach Abzug der nicht flüchtigen, bezw. der freien SS. unter 1,1 g, bezw. 1,0 g in 100 ccm Wein liegt. Den niedrigsten Extraktrest zeigen diesmal Weine aus dem Moselgebiete mit 0,83, bezw. 0,77 g. — Den geringsten Gehalt an freier Gesamtsäure besitzt ein Wein von der hessischen Bergstrafse mit 0,36 g in 100 ccm, den niedrigsten Gehalt an P_2O_5 mit 0,0087 g in 100 ccm ein rheinhessischer Wein; 0,012 g weist ein badischer Tauberwein, und je ein Wein der bayerischen Pfalz u. aus Elsafs-Lothringen 0,013 g P_2O_5 in 100 ccm auf.

Das Verhältnis von Glycerin zu Alkohol sinkt bei Weinen aus dem Moselgebiete, dem Rheinthale unterhalb des Rheingaues, dem Pfälzer Weinbaugebiete, der hessischen Bergstrafse und Elsafs-Lothringen auf unter 7 : 100; den niedrigsten Wert zeigt ein Pfälzer Wein mit 5,3 Glycerin auf 100 A. (Arbb. Kais. Ges.-A. **12.** 152—60.) Proskauer.

B. A. van Ketel und **A. C. Antusch**, *Einige Untersuchungen über Leinkuchenfett.* Während reines Leinölfett, welches durch Extraktion von reinem Leinsamen mit PAe., K. 30°, erhalten wurde, bei der Bestimmung der HÜBL'schen Jodzahl normale Zahlen (im Mittel 185) gab, wurden mit Öl aus holländischem Leinkuchen niedrigere Werte (166—168) erhalten. Es wurden verschiedene Unterss. angestellt, um die Ursache dieser Differenz zu ermitteln. Es ergab sich, dafs in dem aus dem Leinkuchen gewonnenen Fett Baumwollensamenöl enthalten war, welches mittels der Rk. von BRULLÉ (Forschungsberichte **1895**. 395) nachgewiesen wurde. Die mikr. Bestimmung von etwa vorhandenen Unkrautsamenschalen im Leinkuchen giebt also allein keinen Aufschlufs über die Reinheit der Leinkuchen. Es ist notwendig, die Jodzahl des extrahierten Öles zu bestimmen. Sind wenig Unkrautsamenschalen vorhanden, die Jodzahl des Öles aber eine niedrige, so mufs auf Zusatz anderer Fette untersucht werden. (Z. Angew. Ch. **1896**. 581—83. 1/10. [August.] Amsterdam. Privat-Lab. der Vff.) HESSE.

L. Paul, *Erfahrungen aus der Farbenfabrikation.* Die Mitteilungen des Vf.'s erstrecken sich auf folgende Gegenstände: I. Congoechtblau R. — II. Congoechtblau B. — III. Congoblau 2B. (alle drei Marken blauer substantiver Farbstoffe der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin). — IV. α-Naphtol-δ-(SCHÖLLKOPF'sche) und ε-(ANDRESEN'sche)-Disulfosäure. — V. α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure aus β-Naphtalinsulfosäure. — VI. α-Amidonaphtalin-ε-disulfosaures Zink. — VII. Über Deltaamidonaphtolsulfosäure. — VIII. ε-Amidonaphtolsulfosäure. (Z. Angew. Ch. **1896**. 556—64. 15/9. Charlottenburg.) HAEFCKE.

C. A. Lobry de Bruyn, *Der Entflammungspunkt von Petroleum.* Die verschiedenen Entgegnungen, welche Vf.'s Abhandlung (**96**. I. 1117) erfahren hat (KISSLING, **96**. I. 1182; AISINMAN, **96**. II. 143) veranlassen denselben zu einer Erwiderung. Die Statistik über die Petroleumfeuer hat natürlich für verschiedene Städte nicht die gleiche Bedeutung. Nach Aufschlüssen, welche Vf. von Versicherungsgesellschaften in Antwerpen erhielt, betrug die Zahl der durch Petroleum dort erzeugten Feuer im Jahre 1893—95 ca. 20—25 % der Gesamtfeuer. Berichtigend bemerkt Vf., dafs Schweden neben Öl vom Flammpunkt 40° auch solches unter 40° zulasse. Da, wo die Feuerwehrstatistiken die durch Petroleum erzeugten Brände gesondert aufführen, findet man, dafs dieselben einen sehr hohen Prozentsatz bilden (dies gilt namentlich für die kleineren Brände). So hatte z. B. Hamburg 1894 1309 Brände, wovon 915 mit bekannter Ursache; von diesen letzteren waren 396 ziemlich ungefährliche Schornsteinfeuer u. 152 Petroleumfeuer. Charakteristisch ist es auch, dafs die Fabrikanten selbst ihre Öle mit höherem Flammpunkt von 40—50° als „Sicherheitsöle" etc. bezeichnen. Es ist gar nicht so schwierig, durch Entfernung der leichten Naphtastoffe im Betriebe ein explosionssicheres, gutbrennendes Öl zu mäfsigen Preisen darzustellen (auch aus russischem Petroleum). Das vom Vf. auf 40° ABEL-Test durch Fraktionierung gebrachte Öl brannte in den von ihm erprobten Lampen sehr gut. — Zu der Kritik über das Gebaren der Standard Oil Co. glaubte sich Vf. um so mehr berechtigt, als die ganze Frage längst ihren wissenschaftlichen Charakter teilweise verloren hat. — SPENCER hält die Ausführung eines Gesetzes, welches einen höheren Flammpunkt fordert, sonderbarerweise für unausführbar; seine Behauptung, „es werde angegeben, dafs in Deutschland trotz des um 3° F. niedrigerem Test Petroleumunfälle fast unbekannt wären", entbehrt jeder Begründung. (Chem.-Ztg. **20**. 624—27. 8/8.) v. SODEN.

Richard Kissling, *Der Entflammungspunkt von Petroleum* (vergl. vorst. Ref.). Vf. bleibt (**96**. I. 1182) bei der Ansicht, dafs die Darst. eines Petroleums von 40° ABEL-Test einer kostspieligen u. weitgehenden Fraktionierung bedarf. Die Standard Oil Co. würde ein derartiges hochtestiges Öl zu den gewöhnlichen Preisen nicht

liefern können. Die feindselige Stimmung des Publikums gegen diese Gesellschaft beruht auf der natürlichen Abneigung desselben gegen alle Monopolisierungsbestrebungen. Vf.'s Standpunkt ist folgender: Eine wesentliche Erhöhung des gesetzlichen Entflammungspunktes (auf 30, 35 oder 40° ABEL-Test) wird das Leuchtöl sicher verteuern. Mithin bleibt die Frage zu beantworten, ob die unter den jetzigen Verhältnissen im Verkehr mit Leuchtpetroleum vorkommenden Unglücksfälle so zahlreich und schwerwiegend sind, dafs trotz der voraussichtlichen Verteuerung zu einer Änderung der gesetzlichen Vorschrift geschritten werden mufs. (Chem.-Ztg. **20**. 648. 19/8.) v. SODEN.

Litteratur.

Roscoe, Sir Henry E., und **Classen, Alexander**, ROSCOE-SCHORLEMMER's Lehrbuch der organischen Chemie. Dritte Auflage. Zweiter Band, erste Abteilung. Mit eingedruckten Holzstichen. 8°. SS. 1—432. Braunschweig 1896. VIEWEG & Sohn.

Über den ersten Band dieses Werkes wurde bereits früher (**95**. I. 458 und **96**. I. 75) berichtet. Das vorliegende erste Heft des zweiten Bandes handelt von den Metallen und deren Verbb.: Kalium, Rubidium, Cäsium, Natrium, Lithium, Ammonium, Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Beryllium, Zink, Cadmium, Quecksilber, Kupfer, Silber, Gold, Aluminium. Die Gewinnung derjenigen Metalle, welche für die Techniker besonderes Interesse haben, wurde von Prof. DÜRRE bearbeitet u. mit neuen Illustrationen versehen. Das Erscheinen des Schlufsheftes wird in baldige Aussicht gestellt. —*

Dammer, Dr. O., Handbuch der chemischen Technologie, unter Mitwirkung von Direktor TH. BECKERT, Dr. BENDER, Dr. BENEDICT, Dr. BÖRNSTEIN, Dr. BRAND, Dr. BUNTROCK, Dr. HECHT, Dr. HELMOLT, Dr. JURISCH, Dr. LANGE, Prof. Dr. PRAUSNITZ herausgegeben. III. Band. X und 771 SS. Mit 288 in den Text gedruckten Figuren. Stuttgart 1896. FERDINAND ENKE.

Nach knapp Jahresfrist ist der dritte Band dieses Werkes seinen beiden Vorgängern gefolgt, zu denen er eine wertvolle Fortsetzung bildet. Sein Inhalt umfafst: Fette und Öle, Schmiermittel, Seifen, Fettss., Glycerin, äth. Öle, Harze u. Balsame, Holz, Papier, Kohlehydrate, Stärke, Dextrin, Brot, Stärkezucker u. Stärkesirup, Rohzucker, Gärungsgewerbe, Spiritus, Essig, Bier, Wein. Über den Inhalt dieser Kapitel in Einzelheiten einzugehen, erscheint bei der Reichhaltigkeit desselben unthunlich. In Bezug auf die Tendenz und Bearbeitung sei auf unser früheres Referat (**95**. II. 388) verwiesen. K—n.

Capaun-Karlowa, C. F., Medizinische Spezialitäten. Eine Sammlung der meisten bis jetzt bekannten und untersuchten Geheimmittel u. Spezialitäten mit Angabe ihrer Zus. nach den bewährtesten Chemikern. III. vermehrte, mit Einleitung und vollständigem Register versehene Aufl. von Dr. pharm. MAX v. WALDHEIM. 8°. XII u. 259 Seiten. Wien, Pest, Leipzig 1896. A. HARTLEBEN. Mark 3,25.

Diese nach dem Tode von CAPAUN-KARLOWA von M. v. WALDHEIM neubearbeitete Auflage beabsichtigt in erster Linie, den Geheimmittelunfug zu bekämpfen u. die sich „Wohlthäter der Menschheit" nennenden Geheimmittelschwindler, die nur auf die Unwissenheit des Publikums spekulieren, zu entlarven. Durch regelmäfsige Bekanntmachungen in den Tageszeitungen wird zwar das Publikum von den Aufsichtsbehörden vor den Geheimmitteln gewarnt; gar schnell geraten indes diese Publikationen in Vergessenheit oder werden gar nicht gelesen. Das vorliegende Buch nagelt die Geheimmittel u. ihre Fabrikanten fest u. gestattet nicht nur dem Verwaltungsbeamten, dem medizin. u. chem. Sachverständigen über die Zus. einer ihm zur Begutachtung, bezw. Unters. vorgelegten Spezialität allgemein medizinischer oder speziell therapeutischer Art sich sofort zu vergewissern, sondern es klärt auch den Laien über den Wert des ihm angepriesenen Heilmittels auf. Bedenkt man, wie sehr der Leidende dazu neigt, jede ihm zur Linderung seiner Leiden angebotene Hilfe anzunehmen, so

wird man den Wert eines Buches, welches die Nutzlosigkeit, mitunter sogar die Schädlichkeit eines Mittels an der Hand der ausgeführten Analyse vor Augen führt, nicht genug zu schätzen wissen. Vf. hat die Spezialitäten alphabetisch nach ihrem Handelsnamen geordnet. Es wurden die Publikationen HAGER's, JACOBSEN's (Industrieblätter), der Pharmazeut. Centralhalle, ferner diejenigen GSCHEIDLEN's (Breslau), BISCHOFF's (Berlin), des Karlsruher Ortsgesundheitsrates und der pharmazeut. Tagesblätter vom Vf. ausgiebig für die Zusammenstellung verwertet. Wir besitzen mithin in dem Buche ein wertvolles Archiv, das in der Bibliothek der Experten, Beamten und selbst Laien nicht fehlen dürfte. p.

Jüptner, Hanns Freiherr von, Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden. (Dem Iron and Steel Institute vorgelegt bei dessen Frühjahrsmeeting am 8. Mai 1896.) [6. Heft Band I. der Sammlung Chemischer u. chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von **Prof. Dr. Felix B. Ahrens.**] Mit zwei Abbildungen. Gr. 8°. 36 S. Stuttgart 1896. FERDINAND ENKE. Preis 1 Mark.

An den verdienstvollen Bestrebungen der Eisenhüttenanalytiker, bei den Analysen in der Praxis einheitliche Resultate zu erzielen, hat der bekannte Vf. seit länger als einem Jahrzehnt erfolgreich Anteil genommen und in vorliegender Schrift die Erfahrungen der ad hoc eingesetzten Ausschüsse, sowie diejenigen seiner eigenen ausgebreiteten Praxis in übersichtlicher Weise zusammengestellt. Die eingehenden kritischen Erörterungen der allgemeinen Fehlerquellen bei der Analyse besitzen einen allgemeinen Wert, wenn auch die Ausführungen zunächst an die Eisenanalyse anknüpfen. Deshalb kann die kleine Schrift jedem Analytiker zum Studium empfohlen werden. HEFELMANN.

Scholtz, Dr. Max, Die Terpene. 5. Heft der Sammlung chemischer u. chem.-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. FELIX B. AHRENS. gr. 8°. 58 SS. Stuttgart 1896. FERDINAND ENKE. Preis 1 Mark.

In dieser Arbeit legt Vf. die von den verschiedenen Forschern geäufserten Ansichten über die Konstitution der einzelnen Terpene in übersichtlicher Weise dar. Sie bildet eine willkommene Ergänzung der umfangreichen Monographie der Terpene von FR. HEUSLER (**96.** I. 1119), welcher diese Konstitutionsbetrachtungen ihrer grofsen Unsicherheit wegen weniger beachtet hat. — Die irrtümliche Angabe des Vf.'s, dafs Camphen bis jetzt in der Natur nicht aufgefunden wäre, sei dahin berichtigt, dafs BERTRAM u. WALBAUM (**94.** I. 388) Camphen im Kessoöl, Ingweröl u. Citronellöl nachgewiesen haben. HESSE.

Patente.

J. Pfleger, Kaiserslautern, *Darstellung von Cyaniden.* Bei der Herstellung von Cyaniden durch Glühen eines Alkalikohlengemisches in Ggw. von Luftstickstoff soll die Anwesenheit von Sauerstoff nicht, wie bisher, vermieden werden. Letzterem wird vielmehr insoweit der Zutritt gestattet, als zu einer lokalen Verbrennung der Kohle notwendig ist, so dafs Verbrennung von Kohle und Cyanidbildung räumlich und zeitlich zusammenfallen. Die Ausbeute soll eine ergiebigere sein. (Patentbl. **17.** 595. DRP. 88 115. 29/9. 94.)

W. Majert, Falkenberg b. Grünau, *Darstellung von Brenzkatechinmonoacetsäure.* Die in der Patenschrift Nr. 87 336 beschriebene Brenzkatechinacets. kann auch durch Abspaltung einer Glykolgruppe aus der Brenzkatechinacets. erhalten werden. Die Spaltung wird bewirkt, indem man entweder das neutrale Natriumsalz für sich mit W. oder besser mit einem Molekül Alkali unter Druck von 160—170° erhitzt. Die Brenzkatechindiacets. erhält man durch Einw. von 2 Mol. Chloressigs. auf 1 Mol. Brenzkatechin. (Patentbl. **17.** 532. DRP. 87 669. 21/4. 95.)

R. Herzfeld, Berlin, *Darstellung des Phenylesters der Dijodsalicylsäure.* Man läfst äquimolekulare Mengen von Salol und Jod in spirituösen Lsgg. auf einander einwirken, unter Bindung der entstehenden Jodwasserstoffs. mittels Quecksilberoxyds.

Die Trennung des entstandenen Jodprod. von gebildetem Jodquecksilber geschieht durch fraktionierte Krystallisation. Das gereinigte Prod. soll als starkes Antiseptikum in den Arzneischatz eingeführt werden und speziell als Ersatzmittel für Jodoform dienen, dem es durch Geruchlosigkeit überlegen ist. Auch dürfte es innerlich überall da Verwendung finden, wo salicylsaures Natron und Jodkalium angebracht ist. Der Jodkörper krystallisiert aus Eg. und A. in schön seidenglänzenden, farblosen Nadeln vom F. 135°. Aus Ä. erhält man ihn in sternförmig gruppierten Nadeln. (Patentbl. **17**. 547. DRP. 87 670. 19/7. 95.)

A. Classen, Aachen, *Darstellung von Jodderivaten des Phenolphtaleïns*. Das Verf. des Hauptpatentes läfst sich durch folgendes wesentlich einfachere Verf. zweckmäfsig ersetzen. Man kann nämlich die Salze der Schwermetalle leicht in reinem Zustande in der Weise herstellen, dafs das Natronsalz des Tetrajodphenolphtaleïns mit den Chloriden oder anderen lösl. Salzen der Schwermetalle in Umsetzung gebracht wird. Auf diese Weise sind das Aluminium-, Eisen-, Zink-, Blei-, Mangan-, Wismut- und Quecksilbersalz rein dargestellt und untersucht worden. Die Salze stellen braune bis rotbraune Pulver dar u. besitzen, wie die Analysen ergeben, eine normale Zus., so zwar, dafs die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch eine der Wertigkeit der Metalle entsprechende Anzahl Metallatome ersetzt sind. (Patentbl. **17**. 548. DRP. 87 785. 29/3. 95. — Zus.-Pat. zu 85 930. 27/5. 94.; vgl. C. **96**. I. 1151.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von symmetrisch substituierten (p)-Alphyl-(o)-alkyl-o-p-toluylendiaminen*. In den in der p-Amidogruppe substituierten Alphyl-p-amido-o-toluidinen des Patentes Nr. 80 977 läfst sich weiterhin ein Wasserstoffatom der o-Amidogruppe durch ein Radikal der Fettreihe substituieren, indem man die Alphyl-p-amido-o-toluidine mit Alkylierungsmitteln behandelt. Man gelangt so von den Alphyl-p-amido-o-toluidinen zu den symmetrischen Alkylalphyl-o-p-toluylendiaminen, die durch ihre eigenartige Konstitution in hohem Grade zur Darst. von wertvollen Azinfarbstoffen befähigt sind. Zur Darst. der Alkylalphyl-o-p-toluylendiamine verfährt man zweckmäfsig in der Weise, dafs man die Alphyl-p-amido-o-toluidine in Form der freien Basen mit Halogenalkylen bei Ggw. oder Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels auf einander einwirken läfst oder die mineralsauren Salze der Basen mit den fetten Alkoholen erhitzt. Beschrieben wird das Benzyl-o-amidophenyl-p-amidotoluol als krystallinisch erstarrendes Öl vom Schmelzpunkt 59—60°. (Patentbl. **17**. 547. DRP. 87 667. 19/3. 95.)

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung eines schwefelhaltigen Körpers aus Zimmtsäureestern*. Beim Erhitzen von Äthylen oder Derivaten desselben, wie Stilben, Methoxystilben mit Schwefel entstehen Thiophen, bezw. dessen Derivate. Ganz analog verläuft die Rk. beim Erhitzen von Zimmts. mit Schwefel auf 230—240°, wobei zwei isomere Diphenylthiophene gebildet werden:

$$2C_9H_8O_2 + 3S = C_4H_2(C_6H_5)_2S + 2CO_2 + 2H_2S.$$

Werden indessen die Zimmtsäureester dem gleichen Verf. unterworfen, so bildet sich ein schwefelhaltiger Körper, der nicht der Thiophenreihe angehört. Die Rk. verläuft unter Alkoholabspaltung. Das Prod. wird durch Umkrystallisieren aus A. oder Aceton oder ähnlichen Lösungsmitteln und Entfärben mit Tierkohle gereinigt. Es krystallisiert in gelblichen Tafeln oder Blättchen vom F. 117°. Nach der Analyse kommt ihm die Zus. $C_9H_6S_2O$ zu. Es ist ausgezeichnet durch seine therapeutische Wirkung, durch welche es die bekannten schwefelhaltigen Präparate, welche bisher Verwendung gefunden haben, zu ersetzen geeignet wird. (Patentbl. **17**. 562. DRP. 87 931. 27/4. 95.)

L. Höpfner, Berlin, *Elektrolytische Gewinnung poröser Metalle*. Das betreffende Metall (Blei, Kupfer) wird bei periodisch wechselnden Stromdichten, von denen die eine pulverförmiges oder blattförmiges, bezw. moosartig verzweigtes, die andere dichtes Metall fällt, niedergeschlagen. Um dem blätterigen Metall eine etwas gröfsere Haltbarkeit zu geben, wird mittels einer Platte in bestimmten Zwischenräumen auf den Metallniederschlag ein gelinder Druck ausgeübt. Als Elektrolyt dient für Blei eine Auflösung von Bleioxyd in Alkalien. (Patentbl. **17**. 573. DRP. 87 430. 11/5. 95.)

Schlufs der Redaktion: den 20. Okt. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 20. 11. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Lachaud, *Absorption durch Basen.* Die bei der Tierkohle auftretenden Erscheinungen (vgl. S. 229) werden auch bei anderen Körpern beobachtet. CHEVREUL fand ähnliche Rkk. bei Einw. von Barytwasser auf Bleiglätte. Vf. hat diese Eigenschaften bei Erdalkalicarbonaten untersucht und gefunden, dafs dieselben aus einer Dextrinlsg. Dextrin absorbieren. Mit dem Ausfällen des Dextrins findet aber auch eine Lsg. des ausfällenden Körpers gleichzeitig statt. Eingehender wurden die Erscheinungen bei Basen untersucht. 20 g einer 5%ig. Lsg. einiger Salze wurden mit 20 ccm 10%ig. NH_3, 10 ccm W. und 50 ccm Dextrinlsg. versetzt. In einer anderen Versuchsreihe wurde das zum Fällen der Basen dienende NH_3 zuletzt zugesetzt, so dafs der Nd. der Base sich in der Dextrinlsg. bildete. Die Bestimmung der Menge des ausgefällten Dextrins wurde in der Weise vorgenommen, dafs das Drehungsvermögen der Lsg. vor und nach der Reaktion ermittelt wurde. Es wurden folgende Resultate erhalten:

	Verb., aus welcher das Oxyd sich bildet	Drehungsvermögen anfangs	Drehungsvermögen am Ende der Rk.
I. Serie: NH_3 zuletzt zugesetzt	Aluminiumsulfat	48′	40′
	Chromalaun	48′	Nicht ablesbar
	Eisensulfat	48′	25′
	Bleinitrat	48′	0′
II. Serie: NH_3 im Anfang zugesetzt	Aluminiumsulfat	48′	32′
	Chromalaun	48′	Nicht ablesbar
	Eisensulfat	48′	16′
	Bleinitrat	48′	0′

Die Absorption der Dextrinlsg. ist also gröfser, wenn der Nd. sich in der Lsg. erst bildet.

Vf. beschreibt noch eine Reihe von Verss., welche mit wechselnden Mengen Eisensulfat und Dextrin in ähnlicher Weise angestellt wurden. Es ergab sich, dafs in dem Falle, in welchem das Eisenoxyd vorherrschend war, das gesamte Dextrin gefällt wurde. Aber auch wenn das Dextrin überwiegend war, trat eine Verminderung des Drehungsvermögens der Fl. ein. — Analoge Resultate wurden bei Einw. von Eisenoxyd auf Gelatine, Albumin und Zucker erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1105—8. 5/10.) HESSE.

M. Lachaud, *Absorptionseigenschaften der Ackererde.* Ähnliche Verss. wie mit den Basen (vgl. vorst. Referat) angestellt worden waren, wurden mit Ackererde vorgenommen. Es ergab sich, dafs die Erde, besonders, wenn sie calciniert ist, Dextrin und Gelatine absorbierte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1108—10. 5/10.) HESSE.

M. Lachaud, *Beitrag zur Untersuchung der Absorption.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1110—12. 5/10. — C. **96**. II. 229.) HESSE.

F. M. Raoult, *Präzisionskryoskopie; Anwendung auf Lösungen von Ch*
Um die von PONSOT erhobenen Einwände (S. 569) gegen des Vf.'s Methode
legen, teilt der Vf. das Resultat einiger Bestimmungen an Chlornatrium
Um ein Kühlbad von konstanter Temperatur zu erhalten, wendet der Vf.
Indem man durch denselben Luft mit wechselnder, leicht regulierbarer Ge
keit hindurchbläst, kann man seine Temperatur bis auf —15° herabsetzen u.
lange konstant erhalten. Das Rührwerk wird mechanisch mit einer Geschw
von fünf Touren in der Sekunde in Bewegung gesetzt. Dabei liegt die K
temperatur um 0,25° höher, als die Temperatur des Kühlbades. Es wu
Reihen von Verss. gemacht, einmal bei einer Temperatur des Kühlbades
unter dem Gefrierpunkt der Lsg., ein anderes Mal bei gleicher Tempera
Kühlbad und Lsg. Die im zweiten Falle gefundenen Erniedrigungen C_2 sind
niedriger, als die im ersten Falle gefundenen C_1. Es ergiebt sich, daſs C_1
(1 + 0,002) ist. Der Grenzwert der molekularen Erniedrigung ist 37,88°
rechnung aus den Werten von C_1 u. 38,05° bei Berechnung aus den Werten
Die gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen beziehen sich auf den Fall,
Unterkühlung immer 0,5° beträgt. Die gefundenen Werte lassen sich auf die
luten durch Multiplikation mit 1—0,5/80 = 0,994 beziehen. Dabei ergiebt sich
molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Chlornatriums bei unendlicher V
37,82. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. II. 475—78. [28/9.*].) BODLÄ

Wilder D. Bancroft, *Über ternäre Mischungen.* Wenn man zwei
nicht mischbare Fll., z. B. W. und Ä., mit einer dritten, in den beiden
l. Fl. versetzt, z. B. mit A., so tritt Bildung einer homogenen Mischung ein.
Vf. hat gefunden, daſs, wenn x und y die Mengen der nicht mischbaren Fl.
z die Menge der dritten Fl., die eben genügt, um ein ternäres Gemisch der
herzustellen, die Gleichung gilt:

$$\frac{x^\alpha y^\beta}{z^{\alpha+\beta}} = C,$$

wobei α, β u. C Konstante sind. Die Gleichung wird modifiziert, wenn die
Ausgangsfll. nicht völlig ineinander unl. sind. Analoge Formeln sind auch
bar, um die Löslichkeit eines Stoffes in Gemischen von W. u. A. auszudrücken.
x die in einer gegebenen Menge W. enthaltene Menge A. und y die in der
Menge W. enthaltene Menge des Salzes, so ist

$$(x + A) y^n = C,$$

wobei A, n und C Konstanten sind. Zur Prüfung dieser Formel benutzt der Vf.
von dem Referenten (**91**. I. 776) ausgeführten Bestimmungen der Löslichkeit
Stoffe in Gemischen von W. und A. Es wird aber nicht die ganze Reihe der
sättigten Lsgg. eines Salzes in verschiedenen Gemischen aus W. u. A. mit den
Konstanten berechnet, sondern es werden andere Konstanten für die Versuche
wasserreicherem A. benutzt, als für die Verss. mit wasserärmerem Gemisch.
berechneten Werte der Löslichkeit stimmen mit den gefundenen sehr nahe
(Dies kann nicht Wunder nehmen, da 6 Konstanten für 10—15 Gleichgewichte
nutzt wurden. D. Ref.) Auch die Löslichkeitsbestimmungen von SCHIFF und
GIRARDIN sind in Bezug auf die Anwendbarkeit der obigen Formel mit Erfolg
prüft worden. Die Löslichkeit von Salzgemischen in W. drückt Vf. durch
Formel aus:

$$(x + A)(y + B)^n = C,$$

wobei A, B, n und C Konstante sind, x u. y die in der Gewichtseinheit W.
Mengen beider Salze. Diese Formeln werden mit Erfolg an den Löslichkeits

mungen des Referenten (91. II. 4) geprüft. Die Werte von *n* sind in einem Intervall von 50° von der Temperatur unabhängig. Für ein bestimmtes Salz ist *A* eine Konstante, ändert aber seinen Wert mit der Temperatur. Auch *C* ist mit der Temperatur variabel. [Der Vf. betrachtet die von ihm benutzten Formeln als Folgerungen des Gesetzes der Massenwirkung. Es ist aber nicht ersichtlich, wie aus diesem Gesetz solche Formeln abgeleitet werden können. Man müfste annehmen, dafs die beiden nicht mischbaren Stoffe, z. B. Chlornatrium und A., eine Verb. geben, die durch W. dissociiert wird, wobei aber die Bedeutung der Konstanten *A* u. *B* ganz im Dunkeln bleibt. Die Annahme einer Verb. der mit einander nicht mischbaren Stoffe, die übrigens vom Vf. nicht ausdrücklich gemacht wird, sondern sich nur aus seinen Formeln ergiebt, erscheint vollständig unsubstantiiert. D. Ref.] (J. Physical Chem. 1. 34—50. 1/6. 95.) BODLÄNDER.

G. **Massol**, *Thermochemische Notiz über Magnesiummalonat.* Magnesia l. sich in Malonsäurelsgg. leicht bei gewöhnl. Temperatur auf. Die entwickelte Wärmemenge wechselt etwas mit der Verdünnung:

$$C_3H_4O_4\ (= 4\ l) + MgO \text{ fest} = C_3H_2MgO_4 \text{ gel.} \quad . \ . \ . \quad +31{,}49 \text{ Cal.}$$

Bei einer Verdünnung auf 8 l werden nur noch 30,86 Cal. entwickelt. Die zur Krystallisation hingestellten konz. Lsgg. scheiden durchsichtige, klinorhombische Krystalle von der Zus. $C_3H_2MgO_4 + 4^1/_2 H_2O$ aus. Das Hydrat l. sich sehr leicht in W. unter Wärmeabsorption (—2,97 Cal. beim Lösen von 207 g in 8 l). Bei 100° verlieren die Krystalle W. unter Bildung von $C_3H_2MgO_4.2H_2O$, welches in W. schwieriger l. ist. Bei 200—210° wird das Magnesiummalonat erst vollkommen dehydratisiert. Das wasserfreie Salz l. sich in W. unter Wärmeentw. (126 g geben bei 20° in 8 l W. gel., eine Entw. von +12,92 Cal.). Die Bildung des Malonats findet nach der Gleichung:

$$C_3H_4O_4 \text{ (fest)} + MgO \text{ (fest)} = C_3H_2MgO_4 \text{ (fest)} + H_2O \text{ (fest)} \quad +14{,}88 \text{ Cal.}$$

statt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1103. 5/10.) HESSE.

G. **Massol**, *Thermochemische Notiz über Zinkmalonat.* Zinkoxyd löst sich in Malonsäurelsg. nach der Gleichung:

$$ZnO \text{ (fest)} + C_3H_4O_4\ (4\ l) = C_3H_2ZnO_4 \text{ (gel.)} \ . \ . \quad +15{,}37 \text{ Cal.}$$

auf. Beim Verdampfen der Lsgg. werden glänzende, klinorhombische Krystalle, $C_3H_2ZnO_4 + 2^1/_2 H_2O$, zwl. in W., erhalten. Das fein pulverisierte Salz giebt bei 100° ein Monohydrat, welches sich in W. unter Entw. von +4,79 Cal. l. Die Lösungswärme des ersteren Hydrats ist —1,48 Cal. (212 g in 4 l). Bei 150° wird das Hydrat vollkommen wasserfrei, die Lösungswärme des wasserfreien Salzes ist +5,65 Cal. Bei 160° zers. sich das Zinkmalonat unter Verlust von Essigs. Bei höherer Temperatur entzündet sich das Salz. Die Bildungswärme des Zinkmalonats, +6,66 Cal., ist bedeutend niedriger, als die des Magnesiummalonats (vorst. Ref.). (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1104. 5/10.) HESSE.

G. **Massol**, *Die Bildungswärme des Zinkoxydhydrats* ist nicht, wie fälschlich angegeben, endothermisch, sondern wie die der benachbarten Metalloxyde exothermisch:

$BaO + OH = +8{,}1$ Cal.	$PbO + OH = +0{,}50$ Cal.
$SrO + OH = +7{,}8$ „	$ZnO + OH = +1{,}445$ „
$CaO + OH = +6{,}85$ „	

(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1104—5. 5/10.) HESSE.

Anorganische Chemie.

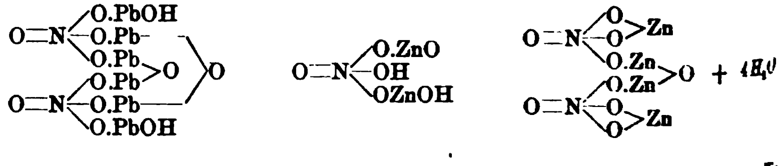
W. Ramsay und **J. N. Collie**, *Berichtigung zur Notiz über die B… von Argon und Helium.* Bei der früheren Mitteilung (S. 572) haben Vf. … angenommen, dafs ein Gasgemisch durch Diffusion nicht in die reinen B… zerlegt werden könne, sondern dafs auf der einen Seite stets ein Gemisch der … Gase verbleiben werde. Das für die beiden Anteile des Heliums berechnete … daher 2,133 für die schwerere und 1,874 für die leichtere Fraktion. (C. r. d. … des sciences **123**. 542. [5/10.*].) H…

J. Weisberg, *Über den Ursprung der Kieselsäure in den Inkrustationen … den Niederschlägen der Zuckerfabriken. Die Löslichkeit von Calciumsilikat und … säure in zuckerhaltigen Flüssigkeiten.* Die Inkrustationen enthalten sowohl … Kiesels., wie auch Calciumsilikat. Dieselben kommen von dem angewandten … her. Man mufs daraus schliefsen, dafs Kieselsäure und kieselsaurer Kalk in … haltigen Fll. lösl. sind. Vf. hat daher einige Löslichkeitsbestimmungen von … saurem Kalk in reinem W., 10%ig. und 30%ig. Zuckerlsg. gemacht. Es ergibt …, dafs die zuckerhaltigen Lsgg. mehr kieselsauren Kalk auflösen, als reines W., … zwar in der Wärme mehr als in der Kälte. Der Grad der Löslichkeit hängt von … Konzentration der Zuckerlsg. ab. Unter dem Einflufs von Kohlens. löst die Z… lsg. mehr kieselsauren Kalk, als ohne Einw. von CO_2. Je länger CO_2 eingel… wird, um so mehr kieselsaurer Kalk geht in Lsg. Aber ein Teil des kiesels… Kalkes wird beim Einleiten von CO_2 und beim Erwärmen zers. Der in Freiheit … setzte Kalk giebt Calciumcarbonat oder -dicarbonat. Die infolge der Zers. des … ciumsilikats frei werdende SiO_2 geht gleichfalls in Lsg. Von calcinierter … wird durch eine 10%ige Zuckerlsg. weniger aufgelöst, als von unvollkommen … trockneter Kiesels. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1097—1100. 5/10.) H…

A. Granger, *Über einige Verbindungen des Phosphors mit Eisen, Nickel, … Kobalt.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1086—89. 5/10. — C. **96**. I. 1094; II. 3… H…

Athanasesco, *Untersuchungen über basische Nitrate.* Das Hexableinitrat, welches … Vf. früher (**95**. I. 629) vergeblich darzustellen versuchte, entsteht auch nicht, … man NH_3 ein Jahr lang auf neutrales Nitrat einwirken läfst. Die Bildung der … wurde dagegen konstatiert bei Einw. (ein Jahr lang) von konz. NH_3 auf das … $NO_3.PbOH$, welches durch Kochen des neutralen Nitrats mit Bleiglätte erhalten … wurde. Das *Hexableinitrat* (I.) krystallisiert in kleinen, glänzenden Krystallen, … in W., nicht zers. durch W., zers. sich bei 200° und verliert bei 180° W.

I. II. III.



Basische Zinknitrate. Beim Erhitzen einer Lsg. von 2 Tln. neutralem Zink… nitrat in 1 Tl. W. auf 310° (Rohr) entstehen weifse Nadeln (Formel II.), unl. in … l. in verd. SS., verlieren bei 180° W. Dieselbe Verb. entsteht auch unter den … Bedingungen bei Zusatz von Zinkoxyd. — Beim Versetzen von Lsgg. des neutralen … Nitrats mit NH_3 wurden weifse, amorphe Fällungen erhalten, welche aus Gemischen …

von mehreren basischen Salzen, deren Trennung nicht gelang, bestehen. — Durch Kochen einer sehr konz. Lsg. (1 : 1) von neutralem Zinknitrat mit metallischem Zink wurde ein *Tetrazinknitrat* (III.), weiſse Nadeln, welche bei 130° Krystallwasser verlieren und oberhalb 180° sich zers., gewonnen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1078 bis 1081. 5/10.) HESSE.

Parker C. Mac. Ilhiney, *Einwirkung von Eisenchlorid auf metallisches Gold.* Bei Verss. über die Löslichkeit von gefälltem Au hatte sich ergeben, daſs in einem Falle durch Erhitzen mit konz. HCl im Druckrohr auf 150° Au gel. wurde, während in den übrigen Fällen kein Au in Lsg. gegangen war. Im ersten Falle war das Au durch Spuren von $FeCl_3$ verunreinigt gewesen. Weitere Verss. lehrten, daſs HCl in Ggw. von Luft Au nicht angreift, und daſs $FeCl_3$ ebenfalls ohne Wirkung auf Au ist, wofern nicht O zugegen ist, daſs aber $FeCl_3$ in Ggw. von HCl und O einen sehr wirksamen Cl-Überträger darstellt. Hiernach ist die Löslichkeit des Au in Grubenwässern und anderen Fe-haltigen Wässern leicht erklärlich. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **2**. 293—94. Oktober. Columbia N. Y. Metallurg. Lab. Univ.) HEFELM.

Organische Chemie.

Berthelot und **Vieille**, *Untersuchungen über die explosiven Eigenschaften des Acetylens.* Die Vff. haben eingehende Unterss. über die Bedingungen, unter denen Acetylen explodiert, angestellt. — I. Einfluſs des Druckes. Bei Atmosphärendruck verbreitet das Acetylen eine an einem Punkte bewirkte Zers. nicht. Weder ein Funke, noch ein Zünder bewirkt eine über die Nachbarschaft der Gegend, in welcher die Erhitzung stattfand hinausgehende Einw. (vgl. MAQUENNE, **95**. II. 881). Bei einem Druck, welcher über zwei Atmosphären hinausgeht, zeigt das Acetylen aber die Eigenschaften explosiver Gemische. Eine an einem Punkte bewirkte Zers. verbreitet sich dann durch die ganze M. — *Zersetzung von gasförmigem Acetylen.* Die folgende Tabelle giebt die Resultate einiger Verss. an. Die Entzündung des Gases wurde durch einen glühenden Metallfaden bewirkt:

Absoluter Druck am Anfang. Kilogramme pro Quadratzentimeter	Druck nach der Reaktion	Dauer der Reaktion in $^1/_{1000}$ Sekunden	Verhältnis des Anfangs- und Enddruckes
{ 2,23	8,77	—	3,93
{ 2,23	10,73	—	4,81
{ 3,50	18,58	76,8	5,31
{ 3,43	19,33	—	5,63
{ 5,98	41,73	66,7	6,98
{ 5,98	43,43	—	7,26
{ 5,98	41,53	45,9	6,94
{ 11,23	92,73	26,1	8,24
{ 11,23	91,73	39,2	8,00
{ 21,13	21,37	16,4	10,13
{ 21,13	21,26	18,2	10,13

Das Stahlrohr, in welchem die Verss. vorgenommen wurden, ist nach den Verss. mit pulveriger und voluminöser Kohle gefüllt. Das entstehende Gas ist reiner H. Die bei der Rk. entwickelte Temperatur berechnet Vf. auf ca. 2750°. — Mit 18 g flüssigem Acetylen, welches in einer Bombe von 48,96 ccm Inhalt mittels eines glühenden Metallfadens entzündet wurde, wurde der beträchtliche Druck von 5564 kg pro Quadratzentimeter erhalten. Hieraus berechnet man für das Acetylen eine

Explosionskraft von 9500, d. h. dieselbe ist ungefähr so grofs, wie die von Schiefsbaumwolle. Die Bombe enthielt einen festen Kohleblock, welcher nach den Unterss. von Moissan nur Spuren von Graphit enthielt.

II. Einflufs des Stofses. Die Verss. wurden mit Stahlbomben von 1 l Inhalt, welche teils mit gasförmigem, auf 10 Atmosphären komprimiertem Acetylen, teils mit 300 g flüssigem Acetylen gefüllt waren. Wiederholter Fall aus einer Höhe von 6 m veranlafste keine Explosion. Zerschmettern mittels eines Hammers von 280 kg, welcher 6 m hoch herabfiel, bewirkte beim gasförmigen Acetylen keine Explosion, beim flüssigen erfolgte nach kurzer Zeit eine Explosion. Vff. schreiben dieselbe nicht dem Acetylen, sondern dem beim Bruch der Bombe entstehenden Gemisch von Acetylen und Luft zu. Die Bombe (Fig. vgl. Original) war einfach zerbrochen und enthielt keine Spur Kohle. Das Acetylen war also einfach an der Luft verbrannt. — Mittels Knallquecksilber wurde eine mit flüssigem Acetylen gefüllte Eisenflasche gesprengt. Die Sprengstücke (Figur im Original) waren mit Kohle bedeckt.

III. Wärmewirkungen. Vff. betrachten eingehender die verschiedenen Ursachen der Temperaturerhöhung, welche bei der Darst. u. Anwendung des Acetylens auftreten können. Vff. sind der Meinung, dafs alle Gefahren, welche die Darst. und Verwendung des Acetylens mit sich bringen, durch passende Anordnungen leicht vermieden werden können, und dafs die eventuellen Nachteile die Vorteile nicht aufwiegen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 523—30. [5/10.*].) Hesse.

C. F. Cross u. **Claud Smith**, *Konstitution der Kohlehydrate des Getreidestrohs. Vierter Bericht über die Untersuchungen.* Die Furfuroïde (Furfurol liefernde Bestandteile) des reifen Strohs haben die Formel $C_{10}H_{10}O_5$; sie geben mit Phenylhydrazin nicht die Osazone von Hexosen, sondern von Pentosen, u. entwickeln beim Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd viel Kohlens. Daraus schliefsen die Vf., dafs die Verbindung einen Pentose- und einen Formaldehydrest enthält und die Formel $C_5H_8O_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ besitzt. Die durch Hydrolyse mit S. isolierte Verb. wird durch Hefe in neutraler Lsg. teilweise vergoren, wobei etwa 50% des Furfuroïds verschwinden. Dagegen enthalten die Halme der wachsenden Pflanzen Furfuroïde von anderen Eigenschaften. Die durch Hydrolyse mit 1%iger Schwefels. bei 3 Atmosph. Dampfdruck abgeschiedenen Furfuroïde geben Osazone von hohem F., 180—190°, sind also wahrscheinlich Hexosazone, da die Pentosazone bei 145—155° schm. Die durch Hydrolyse mit SS. abgeschiedenen Furfuroïde werden durch Hefe vollständig vergoren; mit Wasserstoffsuperoxyd erwärmt, geben sie keine Kohlens. Es wurde der allmähliche Übergang der Furfuroïde des jungen Halms in die des reifen Strohs verfolgt. Der Prozentgehalt der Furfuroïde in der Pflanze ändert sich nur sehr wenig mit den äufseren Umständen und mit dem Alter der Pflanzen. Die Vff. schliefsen hieraus und aus anderen Umständen, die nicht näher erörtert werden, dafs die Furfuroïde die primären Prodd. der Assimilation seien. Es wird ferner die Möglichkeit diskutiert, dafs die Aufspeicherung der Stärke in den Samen nicht direkt von den assimilierenden Organen aus erfolgt, sondern indirekt durch Entleerung der Gefäfse des Stengels. (British Association [Section B]. Liverpool Meeting; Chem. News **74**. 177—78. 9/10. London.) Bodländer.

A. Collet, *Einwirkung von α-Brombutyrylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* In analoger Weise wie früher (Seite 152) wurde aus α-Brombutyrylchlorid (50 g) und Bzl. (200 g) durch Zusatz von 70—80 g $AlCl_3$ das *Monobrombutyrylbenzol*, $CH_3.CH_2.CH.Br.COC_6H_5$, ölige, gelbliche Fl., D^{18}. 1,35, K_{20}. 154 bis 158°, dargestellt. Das Anilid desselben, $C_6H_5.CO.CH.(NH.C_6H_5)CH_2.CH_3$, weifse Blättchen, F. 85—86°, unl. in W., l. in A. und Ä., gab beim Einleiten von HCl in

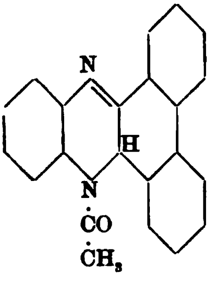
die äth. Lsg. ein Chlorhydrat, $C_6H_5.CO.CH(NH.C_6H_5.HCl)CH_2.CH_3$, weifses Pulver, unl. in A. Mit o-Toluidin entstand eine Verb. $CH_3.CH_2.CH.(NH.C_6H_4.CH_3)CO.C_6H_5$, gelbe Blättchen, F. 91°, mit p-Toluidin eine entsprechende Verb., farblose, glänzende Krystalle, F. 96°. — Das zu den Verss. angewandte α-Brombutyrylchlorid wurde durch Einw. von 2 Mol. PCl_3 auf 3 Mol. α-Brombutters. als farblose Fl., D^{11}. 1,57, K. 150—152°, gewonnen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1100—03. 5/10.) HESSE.

O. Hinsberg und **H. Garfunkel**, *Über hydrierte Azine.* Die von Vffn. mit Phenazin angestellten Verss. führten zu mit den Angaben von CLAUS übereinstimmenden Resultaten. Dasselbe wird mittels Schwefelammonium zu dem *Dihydrophenazin*, reduziert, welches mit Essigsäureanhydrid das *Diacetyldihydrophenazin*, $C_{16}H_{14}N_2O_2$ (F. 180°, Prismen aus A.; ll. in A., Eg.; wl. in W.) liefert. In saurer Lsg. (HCl) wird das Phenazin durch z. B. Zinnchlorür oder Natriumamalgam zu einem *grünen Doppelsalz des Hydrophenazinchlorhydrats*, $C_{12}H_8N_2.HCl + C_{12}H_{10}N_2.HCl$, reduziert, welches eine chinhydronähnliche Verb. von Phenazinchlorhydrat mit Dihydrophenazinchlorhydrat und offenbar mit dem von CLAUS aus dem Dihydrophenazin mit Salzs. bei Ggw. von Luft erhaltenen grünen Salz identisch ist.

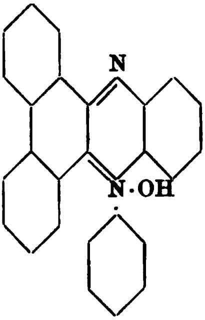
Versuche mit Naphtophenazin. Das Naphtophenazin, $C_{16}H_{10}N_2$, ist gegen alkohol. Schwefelammonium sehr beständig, wird aber in saurer Lsg. durch Reduktionsmittel ebenso leicht wie Phenazin angegriffen. Dasselbe liefert in Salzs.-Eg.-Lsg. mit Natriumamalgam ein *violettes Doppelsalz des Hydronaphtophenazinchlorhydrats* (gut ausgebildete, stark gefärbte, mikr. Kryställchen; in Eg. violett l.) von wahrscheinlich der Zus. $C_{16}H_{10}N_2.HCl + C_{16}H_{12}N_2.HCl$.

Versuche mit Phenanthrophenazin. Mit Natriumamalgam, Eg. u. Salzs. giebt das Penanthrophenazin ein *violettes Doppelsalz des Hydrophenanthrophenazins* (sehr ähnlich dem violetten Hydronaphtophenazindoppelsalz; weniger leicht als letzteres u. als das grüne Phenazinderivat oxydierbar), von wahrscheinlich der Zus. $C_{20}H_{12}N_2.HCl + C_{20}H_{14}N_2.HCl$. — Eine Lsg. von Phenanthrophenazin in viel Essigsäureanhydrid führt mittels Natriumamalgam zu dem *Monoacetyldihydrophenanthrophenazin* (I.), $C_{20}H_{13}N_2.COCH_3$ (F. 252°, schwachgelbe, scharfkantige Blättchen aus A.; unl. in W.; mäfsig l. in A., Eg.).

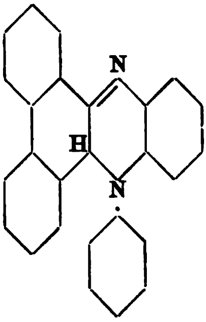
I.



II.



III.

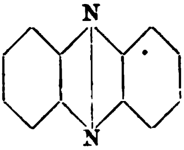


Erwärmt man salzsaures o-Amidodiphenylamin mit starker Essigs. u. Natriumacetat bis zur Lsg. und fügt eine warme gesättigte Lsg. von Phenanthrenchinon hinzu, so resultiert das Acetat des *Phenylphenanthrophenazoniumhydroxyds* (II.), aus welchem mittels Ammoniak die freie Base, $C_{26}H_{18}N_2O$ (schwärzt sich über 100°; gelbe Flocken; ll. in A., Chlf.; mit konz. H_2SO_4 rot) abgeschieden wird. Dieselbe giebt in salzs. Lsg. mit HJ einen Nd. des *Jodhydrats* (kl. in W.). Die Azoniumbase (II.)

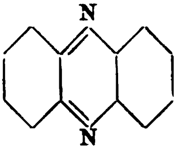
wird in salzs. Lsg. durch Zinnchlorür zu *n-Phenyldihydrophenanthrophenazin* (III.), $C_{26}H_{18}N_2$ (F. 230°, farblose, resp. schwach gelbe Blättchen aus Chlf.; zll. in Ä., Chlf.; swl. in A.) reduziert. Die essigsalzs. Lsg. der Hydrobase färbt sich mit Azoniumchlorid (wss. Lsg.) blauviolett, offenbar infolge Bildung eines chinhydronähnlichen Doppelsalzes.

Diese Versuche ergaben übereinstimmend mit der Annahme früherer Forscher (A. Claus) für das Dihydrophenazin die symmetrische Formel, welche sich sowohl mit der Diagonalformel des Phenazins (IV.) als auch mit der chinoïden Formel (V.) in Einklang bringen läßt.

IV.



V.



Für die letztere spricht der Übergang des Phenazinchlorhydrats durch Red. in das grüne Doppelsalz (entsprechend der Umwandlung der Chinone in die gefärbten Chinhydrone), ferner die Rk. des Phenazins mit Benzolsulfinsäure unter Bildung des Sulfons (VI.), das durch den Sauerstoff der Luft in das Phenylphenazylsulfon (VII.) übergeht; schließlich die Red. des Phenazins durch Chlor- oder Bromwasserstoff.

VI.

$$C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_3<^{NH}_{NH}>C_6H_4$$

VII.

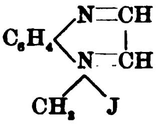
$$C_6H_5SO_2\cdot C_6H_3<^{N}_{N}>C_6H_4.$$

Die Konstitution der übrigen Azine ist jedenfalls derjenigen des Phenazins analog. (Liebig's Ann. **292**. 258—71. 15/9. [14/7.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

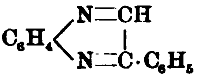
O. Hinsberg, *Über einige Chinoxalinabkömmlinge.* (Zweite Abhandlung.) Im Anschluß an die Derivate des Toluchinoxalins (**87**. 798) stellte Vf. teilweise in Gemeinschaft mit L. Aladjilian und H. Garfunkel mittels des o-Phenylendiamins (**96**. I. 106) einige einfachere Abkömmlinge und ferner noch einige kompliziertere Amin- und Oxyderivate des Chinoxalins dar.

Verbb.: 1. *Chinoxalinjodmethylat* (I.), $C_9H_9N_2J$ (F. 175° unter Zers.; gelbrote Blättchen aus A.; ll. in W.), aus Chinoxalin und Jodmethyl. — 2. *Chinoxalinjodäthylat*, $C_{10}H_{11}N_2J$ (F. 146° unter Zers.; rote Nadeln aus A.; ll. in W.). — 3. *Mono-6-phenylchinoxalin* (II.), $C_{14}H_{10}N_2$ (F. 78°, farblose oder kaum gelbliche Nadelbüschel aus h. A.; ll. in A., Ä., Bzl.), aus Monobromacetophenon und Orthophenylendiamin in alkoh. Lsg. (Wasserbad; 1—2 Tage), Fällen mit Sodalsg. Zur Bezeichnung der substituierten Chinoxaline dient das Schema III.

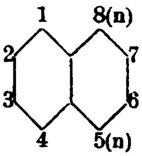
I.



II.



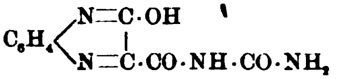
III.



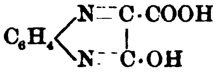
4. *Ureïd der 6-Carbonsäure des 7-Oxychinoxalins* (IV), $C_{10}H_8N_4O_2$ (F. 250° unter Dunkelfärbung; gelbe Nädelchen aus Eg.; ll. in Natronlauge; wl. in A.; kl. in W.), aus Alloxan u. o-Phenylendiamin (wss. Lsgg.). — 5. *6-Oxychinoxalin-7-carbonsäure* (V.), $C_9H_6N_2O_3$ (F. 265° unter CO_2-Entw.; gelbe Nädelchen aus A.; zll. in A.), aus dem Ureïd (4.) mittels Natronlauge. — 6. *6-Oxychinoxalin*, $C_8H_6N_2O$ (F. 265°, farbl.

Nadeln aus A., resp. mittels Sublimation), aus der Carbonsäure (5.) durch Erhitzen (265°). — 7. *6-Oxy-7-methylchinoxalin*, $C_9H_8N_2O$ (F. 245°), aus o-Phenylendiamin u. Brenztraubensäure (verd. wss. Lsgg.). — 8. *(2- oder 3-)Methoxy-6-methyl-7-oxychinoxalin*, $C_{10}H_{10}N_2O_2$ (F. 197°, farblose Nädelchen aus A.; sublimiert), erhalten aus 1-Methoxy-3,4-phenylendiamin und Brenztraubensäure; giebt mit Mineralsäuren gelbe, mit Alkalien farblose Salze.

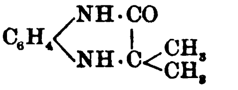
IV.



V.

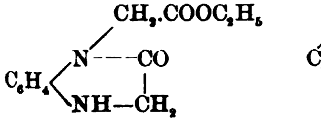


VI.

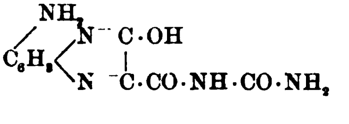


9. *6-Dimethyl-7-ketotetrahydrochinoxalin* (VI.), $C_{10}H_{12}N_2O$ (F. 177°, farblose Blättchen aus A.; wl. in W.; l. in A. u. Ä.; basisch), aus Mono-(α)-bromisobuttersäureäthylester (1 Mol.-Gew.) und Phenylendiamin (1,5 Mol.-Gew.) ohne Lösungsmittel durch Erwärmen; giebt mit Mineralss. farblose, in W. ll. Salze). — 10. *Verbindung* (VII.?) $C_{12}H_{14}N_2O_2$ (F. 163°, farblose Prismen aus A., Bzl.; kl. in W.; zll. in A., Bzl., Eg.), aus Chloressigäther und Phenylendiamin (äquivalente Mengen) durch Erwärmen. — 11. 3-Nitrochinoxalin, $C_8H_5N_3O_2$ (F. 177°, schwach bräunliche Nadeln aus verd. A.), aus 1,3,4-Nitro-o-phenylendiamin (F. 195°) und Glyoxalnatriumdisulfit in wss. Lsg. (Erwärmen). — 12. 3,6,7-Nitrodiphenylchinoxalin, $C_{20}H_{13}N_3O_2$ (F. 188°, farblose Blättchen aus A.; kl. in k. W.; ll. in Chlf.), aus Benzil und 1,3,4-Nitrophenylendiamin). — 13. *3,6,7-Aminodiphenylchinoxalin*, $C_{20}H_{15}N_3$ (F. 175°, gelbe Krystalle aus A., kl. in W.; mäfsig l. in A., Ä., mit gelbgrüner Fluoreszenz; Lsg. in konz. Schwefels. tiefrot, bei Zusatz von wenig W., grün, bei mehr W. gelbrot) erhalten aus salzs. Triaminobenzol (1,3,4) und Benzil in h. verd. A. und Fällen mit Ammoniak; giebt das *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{15}N_3.HCl$ (F. ca. 250°, tiefrote Blättchen aus stark verd. Salzs.), die *Acetylverbindung*, $C_{20}H_{14}N_3.COCH_3$ (F. 252°, seidenglänzende Schuppen aus Chlf.), mittels Essigsäureanhydrid. — 14. *Ureïd der (2 oder 3-)-Amino-7-oxychinoxalin-(6)-carbonsäure* (VIII.), $C_{10}H_9N_5O_3$ (F. oberhalb 300°, gelb, krystallinischer Nd.; kl. in W., Ä., Bzl.; wl. in A., Eg. mit schwach gelbgrüner Fluoreszenz), aus Triaminobenzol und Alloxan.

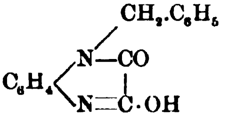
VII.



VIII.



IX.



15. *6-Oxy-7-keto-8(n)-benzylchinoxalin* (IX.), $C_{15}H_{12}N_2O_2$ (F. 265°, farblose Blättchen aus starker Essigs.; ll. in Eg.; wl. in A., W.), aus Benzyl-o-phenylendiamin u. überschüssiger Oxals. durch Zusammenschmelzen. — Auffallend ist, dafs die sechssubstituierten Chinoxaline, soweit untersucht, sehr annähernd denselben Schmelzpunkt wie ihre 3-Methylhomologen zeigen, wogegen die 2-Methylhomologen im F. stark abweichen. (Liebig's Ann. **292**. 245—58. 15/9. [14/7.] Genf. Univ.-Lab.)

Wachter.

H. L. Visser, *Über Salicin und einige seiner Abkömmlinge.* (Forts. zu S. 738.) Während bei Einw. von Brom auf Saligenin in alkoh. Lsg. Tribromphenol entsteht, führt die Einw. in alkoh. Lsg. zur Bildung von *Tribromsaligenin*, F. 91°. Freies Jod wirkt auf Saligenin nicht ein, in alkoh. Lsg. erzeugt es *Dijodsaligenin*, F. 107°. Durch Oxydation der Halogensalicine mit $K_2Cr_2O_7$ erhielt Vf. die entsprechenden Aldehyde, *Chlorsalicylaldehyd*, F. 99°, *Bromsalicylaldehyd*, F. 104°, und *Jodsalicyl-*

aldehyd, F. 102°. Der Bromsalicylaldehyd giebt, mit alkoh. Cu-Acetatlsg. zusammengebracht, eine Verb. $(C_7H_4BrO_2)_2Cu$. Mit Hydroxylamin verbindet er sich zu einem Aldoxim, welches beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in das Nitril übergeht. Aus den Destillationsrückständen der Aldehyde isolierte Vf. die Halogensalicylsäuren. Es zeigte sich, dafs dieselben sämtlich das Halogen in Para-Stellung zum Hydroxyl enthielten. Daraus folgt dieselbe Stellung des Halogens in den Halogensalicinen, Aldehyden u. Saligeninen. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 8. 296—303. Okt.) MUHLERT.

Gadamer, *Die Chemie des schwarzen und weifsen Senfes.* Folgende Verbb. wurden aus Senfsamen isoliert u. untersucht: *Myronsaures Kalium* = *Sinigrin* (I.), aus holländischem Senf dargestellt (Ausbeute 1,3%), bildet gereinigt linksdrehende, glänzende Nadeln, F. 126—127°, welche erst nach 20-stünd. Erhitzen im Vakuum 1 H_2O verlieren und durch Myrosin die bekannte Zers. in Senföl, $KHSO_4$ u. Zucker erleiden. Hierbei entsteht erst ein Zwischenprod. (II.), welches dann in W. und Senföl zerfällt. Bei Einw. von $AgNO_3$ (2 Mol.) auf Sinigrin (1 Mol.) spaltet sich nur Zucker ab, und es bildet sich eine Doppelsilberverb. (III.), in welcher Ag organisch gebunden ist. Nimmt man weniger $AgNO_3$, so entsteht gleichzeitig eine Kalisilberverb. (an Stelle von $—OSO_3Ag$ in Formel III. steht $—OSO_3K$):

I.	II.	III.	IV.
$C\begin{cases}OSO_3K\\S—C_6H_{11}O_5\\N\cdot C_3H_5\end{cases} + H_2O$	$C\begin{cases}OH\\SH\\N\cdot C_3H_5\end{cases}$	$C\begin{cases}OSO_3Ag\\SAg\\N\cdot C_3H_5\end{cases}$	$C\begin{cases}OH\\S—C_6H_{11}O_5\\N\cdot C_3H_5.\end{cases}$

2 Mol. Sinigrin und 1 Mol. $Ba(OH)_2$ geben unter intermediärer Bildung der Verb. IV. als Endprod. Senföl und Zucker; nimmt man 3 $Ba(OH)_2$, so entsteht anfänglich das K-Salz der Verb. IV., welches dann weiter sich in das Ba-Salz und KOH umsetzt.

Sinalbin, $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 3H_2O$, ein Glykosid, F. 83—84°, ll. in W., wl. in A., verliert bei 100° alles Krystallw. und bildet mit Hg das Salz einer zweibasischen S. = $Hg\left(S—C<^{OSO_2.C_{16}H_{24}NO_5}_{N.C_7H_7O}\right)_2$. — *Sinapin*, ein Ester des Cholins u. der Sinapins.; die dazu gehörige freie Base war nur als Bisulfat erhältlich, gelbliche Krystalle, mit 2 Mol. H_2O krystallisierend, F. 126,5—127,5°. Dargestellt wurden ferner das Bromid, Jodid und Sulfat des Sinapins. — *Sinapinsäure*, $C_{11}H_{12}O_5$, gelbl. Krystallnadeln, F. 191—192°, welche beim Schmelzen mit KOH Pyrogallol geben. Die S. wurde bis jetzt fälschlich als Butylengalluss. betrachtet; ihre Konstitution ist noch nicht aufgeklärt. (Naturforschervers. **1896**. Frankfurt a. M. [24/9.*]; Pharm. Ztg. **41**. 668—69. 3/10. Marburg.) v. SODEN.

Analytische Chemie.

Rob. Burgass, *Anwendung des Nitroso-β-naphtols in der anorganischen Analyse.* Da nach G. v. KNORRE (**93**. I. 1092) Co und Fe durch eine essigsaure Lsg. von Nitrosonaphtol gefällt werden, so benutzt Vf. diese Methode zur quantitativen Bestimmung der beiden Elemente nebeneinander in folgender Weise: Der mit Nitrosonaphtol erhaltene Nd. wird verascht, der Rückstand, ein Gemisch von Eisenoxyd u. Kobaltoxyduloxyd, wird gewogen, der Gehalt an Eisenoxyd durch Lösen in HCl, Eindampfen, Fällen der neutralisierten Lsg. des Verdampfungsrückstandes mit Na-Acetat u. Wiederholung dieser Operationen (2—3-mal) bestimmt. Durch die Differenz

er Gehalt an Kobaltoxyduloxyd ermittelt, auch kann dasselbe nochmals mit naphtol gefällt werden. — Der Vf. bespricht in eingehender Weise noch die gen durch Ggw. von Phosphors. (vgl. G. v. Knorre, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2933), lung von Cu durch Nitrosonaphtol, Verhalten des letzteren zu Sb u. As, sowie ennungsmethode von Cu, Co, Fe, Sb und As, welche auf der Thatsache be- t ist, daſs die ersteren drei Elemente durch Nitrosonaphtol gefällt werden, d As und Sb in Lsg. gehen.

s Resultat der Unterss. über das Verhalten des Nitrosonaphtols stellt der Vf. es für die Anwendung desselben in der Analyse fest: 1. „Es werden durch naphtol einzeln oder in ihrer Gesamtheit quantitativ gefällt: Co, Cu, Fe. bleiben in Lsg.: Hg, Ni, Cr, Mn, Pb, Zn, Al, Cd, Mg, Ca, Be, Sb, As. — fallen zum Teil aus und wirken bei Fällungen mittels Nitrosonaphtol störend: , Bi; dieselben sind daher vorher bei Seite zu schaffen als Chlorsilber, Zinn- und Wismutoxychlorid. — 4. Ebenso ist bei Fällungen des Fe die Phosphors., llung des Fe, Co und Cu auch Wolframs. und Molybdäns. hinderlich.“ (Z. . Ch. **1896**. 596—601. 1/10.) Hesse.

Neumann, *Die Grenzen der Empfindlichkeit verschiedener Reaktionen auf* :. Vf. giebt nachstehende Zusammenstellung, die durch eigene Verss. berich- nd erweitert wurde. Die Angaben des Vf.'s beziehen sich auf 5 ccm Fl. bei Höhe der Fl. im Reagenzrohr.

eagens	Grenze der Empfindlichkeit	Beobachter
H_2S	1 : 3 600 000	Cooper
$_2SO_2$ + $SnCl_2$	1 : 20 000	Schlickum
$_2O_3$+HCl	1 : 1 400	Hager
)-Wasser	1 : 4 000	
$CuSO_4$	1 : 8 640	Taylor
$AgNO_3$	1 : 200 000	Scheerer
ektrolyse	1 : 1 500	
trol. durch und Cu	1 : 133 000	Rideal
sh's Probe	1 : 500 000	Mohr
„	1 : 100 000	Otto Devergie
tendorf's Probe	1 : 1 000 000	Bettendorf
eitmann's Probe	1 : 5 000	Fleitmann
utzei's Probe	1 : 1 000 000	Curtmann
einsch's Probe	1 : 250 000	Reinsch Scheerer
esenius-Babo	1 : 5 000	Fresenius
wenger's Probe	1 : 50 000	Zwenger
armakopoe Probe	1 : 200 000	Polek und Thümmel
Zn	1 : 30 000	Fresenius
„	1 : 20 000	Rideal

Metall	Reagens	Grenze der Empfindlichkeit	Beobachter
Sb	H_2S	1 : 41 000	Rideal
	„	1 : 100 000	
	CaO-Wasser	1 : 1 200	
	K_2CO_3	1 : 2 000	
	Elektrolyse	1 : 1 500 000	Kohn
	Elektrolyse durch Fe u. Pt	1 : 83 000	Rideal
Pb	H_2S	1 : 100 000	Pappenheim
	„	1 : 100 000 000	Cooper
	„	1 : 196 000 000	Cooper
	$K_2Cr_2O_7$	1 : 4 000 000	„
	„	1 : 3 500 000	Harvey
	H_2SO_4	1 : 40 000	
	Na_2SO_4	1 : 5 000	
	K_2CO_3	1 : 20 000	
	K_4FeCy_6	1 : 18 000	
	KJ	1 : 40 000	Jeannel
	„	1 : 10 000	
	Elektrolyse	1 : 50 000	Riche
	Cochenillelsg.	1 : 400 000	
	Elektrolyse	1 : 150 000	Mayençon u. Bergeret
	+HCl + HJ oder H_2S	1 : 150 000	
Cd	Na_2S	1 : 250 000	
	K_4FeCy_6	1 : 10 000	
	NaOH	1 : 50 000	
	Na_2CO_3	1 : 20 000	
Fe_2O_3	K_4FeCy_6	1 : 500 000	Wagner
	KCNS	1 : 1 600 000	„

Metall	Reagens	Grenze der Empfindlichkeit	Beobachter
Fe_2O_3	NH_3	1 : 800 000	
	NH_3 und Thioglycols.	1 : 200 000	Andreasch
	Campecheholz	1 : 15 000 000	Bellamy
	Gerbs.	1 : 300 000	Wagner
	Salicyls.	1 : 32 000	Smith
	Salicylsäure	1 : 100 000	Almén
	NH_4SH	1 : 2 000	Mylius
	Na_2S	1 : 700 000	
FeO	$K_6Fe_2Cy_{12}$	1 : 440 000	
	NH_3	1 : 500 000	
	$C_2O_4H_2$	1 : 5 000	
	$H_2SO_4 + HNO_3$	1 : 300 000	Warington
	Gerbsäure	1 : 440 000	
	Na_2P	1 : 700 000	
Au	$HCl + SnCl_2$	1 : 100 000 000	K. Rose
	PH_3	1 : 10 000	Carnot
	KCNS	1 : 10 000	S. Kern
$AuBr_3$	$SnCl_2$	1 : 1 133 600	Skey
Ir	H_2SO_4 u. KOH	1 : 1 000 000	Lecoq de Boisbaudran
	H_2SO_4 und NH_4NO_3	1 : 1 000 000	
K	$NaNO_2 + CoCl_2$ + Essigsäure	1 : 1 000	de Koninck
	$PtCl_4$	1 : 205	
	Weinsäure	1 : 220	
Co	K_4FeCy_6	1 : 60 000	Skey
	$KCN + NH_4SH$	1 : 50 000	Papasogli
	NaCNS	1 : 2 000	Schönn
	K-Xanthogenat	1 : 100 000	
	NH_3	1 : 40 000	
	Na_2S	1 : 1 000 000	
	NaOH	1 : 10 000	
Cu	K_4FeCy_6	1 : 200 000	Wagner
	„	1 : 11 750 000	Cooper
	„	1 : 250 000	
	„	1 : 4 000 000	„
	NH_3	1 : 25 000	Wagner
	„	1 : 50 000	
	„	1 : 100 000	Will
	„	1 : 1 000 000	Cooper
	K-Xanthogenat	1 : 900 000	Wagner
	„	1 : 1 000 000	Schwarz
	H_2S	1 : 15 660 000	} Cooper
	„	1 : 4 150 000	}
	„	1 : 500 000	
	$KAsO_2$	1 : 10 00 000	
	Na_2S	1 : 700 000	
	NaOH	1 : 30 000	
	K_2CO_3	1 : 14 000	
	HBr	1 : 10 000	
	„	1 : 10 000 000	Sabatier

Metall	Reagens	Grenze der Empfindlichkeit	Beobachter
Cu	HBr	1 : 100 000	Endemann
	Na_2SO_4 und Pyrogallol	1 : 3 000 000	Aliamet
	Elektrolyse auf Fe	1 : 15 000	Husemann
	Elektrolyse mit Pt und Zn	1 : 4 000	„
	Elektrolyse mit Pt und Br	1 : 1 000 000	Cresti
	Guajaktinktur + Alkalichlorid	1 : 10 000	Purgotti
	Guajaktinktur + HCN	1 : 500 000	
	Guajaktinktur + A. + HCN	1 : 10 000 000	
Mg	HN_3	1 : 6 000	
	$NH_3 + H_3PO_4$	1 : 200 000	
Mn	$AgNO_3$ + NaOH	1 : 200 000	
	H_2O_2	1 : 200 000	Klein
	K_4FeCy_6	1 : 25 000	Blum
	NH_3	1 : 100 000	
	Na_2S	1 : 500 000	
Ni	K-Xanthogenat	1 : 100 000	Braun
	Br + KOH	1 : 1 000 000	
	K_4FeCy_6	1 : 100 000	
	NH_3	1 : 10 000	
	Na_2S	1 : 1 000 000	
	NaOH	1 : 10 000	
Hg	KJ	1 : 8 000	Carey Lea
(HgO)	H_2S	1 : 200 000	Schneider
	„	1 : 240 000	Vignon
	$SnCl_2$	1 : 40 000	Overbeck
	„	1 : 50 000	Schneider
	Elektrolyse	1 : 48 000	Overbeck
	Elektrolyse + Cl + KJ	1 : 100 000	} Mayençon u. Bergeret
	„ „ „	1 : 150 000	}
	„ „ „	1 : 100 000	Wolf
	Guajaktinktur	1 : 30 000	Piron-Delin
	CaO-Wasser	1 : 4 000	
	K_4FeCy_6	1 : 1 500	
	KOH	1 : 6 000	
Hg_2O	NaCl	1 : 80 000	
	KOH	1 : 80 000	
	K_2CO_3	1 : 7 000	
Ag	KJ	1 : 4 000	
	K_2CrO_4	1 : 10 000	
	K_3AsO_4	1 : 10 000	
	H_2S	1 : 35 000	
	NaCl	1 : 24 000	
	K-Xanthogenat	1 : 40 000	Wagner
	K_4FeCy_6	1 : 3 300	Quesand
	Elektrolyse + Cl + Pyrogallol	1 : 200 000	Mayençon u. Bergeret

Metall	Reagens	Grenze der Empfindlichkeit	Beobachter	Metall	Reagens	Grenze der Empfindlichkeit	Beobachter
Bi	KJ	1 : 1 000 000	Stone		K_4FeCy_6	1 3 000 000	Jordis
	„	1 : 6 000 000	Field		NH_3	1 : 6 000	
	H_2O_2	1 : 100 000	Hasebrock		$(NH_4)_2CO_3$	1 : 8 000	
	Weins. + $SnCl_2$ in KOH-Lsg.	1 : 210 000	Field		NH_4SH	1 : 2 860	Aarlandt
					„	1 : 2 500 000	Cooper
	K-Cinchoninhydrojodat	1 : 100 000	Leger		„	1 : 50 000	Jordis
					„	1 : 100 000	
Zn	K_4FeCy_6	1 : 1 000 000	Mylius	Sn	Brucin	1 : 20 000	Denigès

(Chem.-Ztg. **20**. 763 u. 64.) Schmitz-Dumont.

Mayençon, *Elektrolytische Silikatuntersuchung.* Silikate liefern bei der Elektrolyse an der positiven Elektrode l. SiO_2 und an der negativen die übrigen Elemente. Selbst die unlöslichsten festen Körper sind durch den Strom zerlegbar, wobei es genügt, sie pulverförmig mit W. in einen Schlamm oder Brei zu verwandeln und dem Strom auszusetzen. Vf. untersuchte Talk, Glimmer und schwarzen Turmalin. Eine kleine Menge Silikatbrei wird auf eine Metallplatte gelegt und mit dem —Pol verbunden; der Brei wird mit Filtrierpapier und dieses mit einer Platte bedeckt, die mit dem +Pol verbunden wird. Trocknet man die +Platte, so bleibt SiO_2 als körniger Nd. zurück. Um mehr SiO_2 zu isolieren, benutzt man eine poröse Kohle, die in sich SiO_2 und O kondensiert. Besteht die +Platte aus Ag, Zn oder Cu, so bilden sich Silikate dieser Metalle, die beim Behandeln mit S. und überschüssigem NH_3 unl. SiO_2-Flocken abscheiden. (Forts. folgt.) (Ind. minérale; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **55**. 333.) Hefelmann.

Attilio Purgotti, *Über die Anwendung des blauen Molybdänoxyds zur volumetrischen Analyse.* Eine Lsg. des blauen Molybdänoxyds, Mo_3O_8, wird durch Oxydationsmittel entfärbt, indem sich Molybdänsäure bildet. Dieser Farbenumschlag kann für titrimetrische Zwecke ausgebeutet werden. Die fragliche Lsg. ist bei Luftabschlufs in Ggw. von SS. beständig, wird durch alle Oxydationsmittel mehr oder weniger rasch entfärbt und wird passend in $^1/_{50}$ normaler Stärke wie folgt bereitet. 1,1 g Ammoniummolybdat werden in 30 ccm W. gel. und 5 ccm H_2SO_4 hinzugefügt. Zu dieser Lsg. bringt man nach und nach 4—5 g Zinkstaub, welche sich auflösen, indem die Lsg. die braune Farbe des Mo_5O_7 annimmt. Man filtriert, füllt mit dem Waschwasser auf 200 ccm auf und fügt hierzu eine Lsg. von 4,2 g Molybdat und 2 ccm H_2SO_4 in 800 ccm W. Hierdurch wird die Lsg. sofort grün und nach dem Kochen blau; ihr Sauerstoffwert wird festgestellt durch Titration mit $^1/_{100}$ normaler Dichromatlsg., von welcher 10 ccm 0,0008 g Sauerstoff entsprechen. Die zu vergleichenden Titrationen sollen etwa bei gleichem Flüssigkeitsvolum ausgeführt werden; bei denselben wird die sd. Dichromatlsg. mit H_2SO_4 versetzt und dann die blaue Molybdänlsg. bis zum Bestehenbleiben der blauen Farbe zufliefsen gelassen. Ein bis zwei Tropfen der blauen Lsg. im Überschufs genügen zu intensiv blauer Färbung. Die blaue Lösung kann man nun direkt auf die Oxydationsmittel einwirken lassen, z. B. auf Eisenchlorid, wenn die Rk. mit diesen Mitteln rasch genug eintritt, oder man kann in anderen Fällen ein indirektes Verf. verwenden. Bei diesem letzteren wird das zu bestimmende Oxydationsmittel in ein anderes besser verwendbares übergeführt. Hierzu dient eine Lsg. von 10 ccm 16%ig. Chromalauns u. 30 ccm 30%ig. KOH, welche grün ist, durch Oxydationsmittel leicht zum Teil in chromsaures Salz verwandelt wird und dann beim Kochen das überschüssige Chromoxyd verliert. Das Filtrat vom Chromoxyd oder ein Teil desselben wird dann mit der blauen Molybdänoxydlsg. titriert. Vf. titriert mittels der blauen Lsg. direkt Permanganatlsg., Eisen

in Ferrisalzen, indirekt Blei nach vorhergehender Umwandlung in sein Dichromat oder sein Superoxyd, Silber in Form seines Oxyds, Quecksilber als Oxyd oder Oxydul, Nickel und Kobalt in Form ihrer Sesquioxyde. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 197—220. 15/9. [12/5.] Pisa. Lab. f. allgem. Ch.) FROMM.

F. A. Gooch und **W. C. Morgan**, *Bestimmung des Tellurs durch Fällung als Jodid.* BERZELIUS war es bereits bekannt, dafs HJ und H_2TeO_3 unter Bildung von TeJ_4 aufeinander einwirken, und dafs TeJ_4 durch W. in ein Oxyjodid und durch überschüssiges KJ in ein l. Doppelsalz übergeführt wird. Nach WHEELER besitzt das Doppelsalz, das durch Sd. von TeJ_4 mit konz. Lsg. von KJ in verd. HCl die Formel $2KJ.TeJ_4.2H_2O$. Vff. haben jedoch beobachtet, dafs wenn man genügende Mengen von KJ zu einer k. Lsg. von H_2TeO_3 zufügt, welche wenigstens $^1/_4$ ihres Vol. an konz. H_2SO_4 enthält, kein Doppelsalz entsteht:

$$H_2TeO_3 + 4H_2SO_4 + 4KJ = TeJ_4 + 4KHSO_4 + 3H_2O.$$

Das hierbei entstehende TeJ_4 ist in der angewendeten H_2SO_4 unl., l. dagegen in überschüssiger KJ-Lsg. TeJ_4 bildet einen dunkelbraunen, feinen Nd., der sich jedoch beim Schütteln gut zusammenballt, so dafs die überstehende Fl. klar erscheint. — Zur jodometrischen Bestimmung von H_2TeO_3 wurden gewogene Mengen TeO_2 in sehr wenig konz. KOH-Lsg. gel. und so viel verd. H_2SO_4 zugesetzt, bis sich der Nd. von H_2TeO_3 gerade noch löste. Zu dieser Lsg. wurde so viel 1 + 1 verd. H_2SO_4 zugesetzt, dafs die Fl. nach dem späteren Zusatz von wss. KJ-Lsg. $^1/_4$ ihres Volums an konz. H_2SO_4 enthielt. Darauf wurde mit jodatfreier $^1/_{10}$N.-KJ-Lsg. auf weifser Unterlage aus einer Bürette zunächst so lange titriert, bis die Fl. opak wurde, darauf liefs man den Nd. sich durch heftiges Umschütteln zusammenballen und titrierte dann in gleicher Weise zu Ende. Für 0,1 g TeO_2 wurden 30 ccm konz. H_2SO_4 verwendet, u. das Endvolum betrug 100 ccm. — Resultate sehr scharf. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **2**. 271—72. Oktober. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) HEFELMANN.

F. Blau, *Über die Einwirkung von Brom auf chlorwasserstoffsaure Salze und ein Verfahren zur Bestimmung der beiden Halogene neben einander.* Vf. liefs gewogene Mengen Br auf eine konz. NaCl-Lsg. im Dunkeln bei konstanter Temperatur einwirken u. entfernte das nicht bei der Rk. gebundene Br sowie das frei gewordene Cl mittels eines rasch durch die Fl. streichenden Luftstromes. Der Luftstrom erhielt eine hohe Geschwindigkeit, weil bei langsamem Durchstreichen durch fraktionierte Sättigung der Luftblasen mit den Halogenen eine Veränderung des Verhältnisses „freies Cl : freiem Br" in der Fl. und damit eine Störung des zwischen NaCl und NaBr eingetretenen Gleichgewichtes erfolgen konnte. Bestimmung von Cl und Br in dem Luftstrom zu verschiedenen Zeiten zeigte bei raschem Gange desselben ein ungeändertes Verhältnis Cl : Br. Aus dem Gehalt der von freiem Halogen befreiten Fl. an Cl und Br wurde das Verhältnis der Affinitätskonstanten K^2 für Cl : Br berechnet. Es zeigte sich, dafs dasselbe mit steigender Temperatur sehr stark abnimmt, d. h. die Affinität des Cl gegenüber der des Br kleiner wird, z. B. K^2 bei 12—13° = 74349, bei 16—17° 60556. Aus der neutralen Rk. der Fl. folgte, dafs NaBr nur durch Austausch von Cl gegen Br in NaCl entstand und nicht durch eine der möglichen Rkk.: $Br_2 + H_2O = HBr + HBrO$; $Br_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2O_2$; $2Br_2 + 2H_2O = 2HBr + O_2$. Da die Rkk.: $NaCl + Br_x \rightleftarrows NaClBr_x$; $NaCl + Br_2 \rightleftarrows NaBr + BrCl$ in uneruierbarem Mafse mitspielen können, so ist K^2 nicht als elementarer Ausdruck für das Verhältnis der Affinität zweier Elemente zu einem Dritten anzusprechen, obgleich die ursächlichen chemischen Kräfte der genannten Nebenreaktionen nur geringe Gröfse haben können. Soweit die vorläufig noch kleine Versuchsreihe des Vfs. es erkennen läfst, scheint der Verdünnungsgrad der Lsgg., sowie die Änderung des Metalles in der Kombination MeCl,Br,MeBr, Cl ohne grofsen Einflufs auf K^2 zu sein.

Zur quantitativen Bestimmung des hier oft in sehr geringer Menge neben viel Cl vorhandenen Br genügten die bisher üblichen Methoden mit Ausnahme der von BERGLUND nicht, da bei ihnen das Freiwerden von Cl durch Br nicht ausgeschlossen ist. Auch BERGLUND gab keine exakten Resultate bei extremem Überschufs des Cl über Br. Indem Vf. bei diesem Verf. das durch $KMnO_4$ und $KHSO_4$ freigemachte Br nicht durch einen Luftstrom übertrieb, sondern im Vakuum überdestillierte, gelangte er zu einer den weitgehendsten Ansprüchen hinsichtlich Genauigkeit genügenden Methode. Der Hals einer tubulierten, auf Rückflufs gestellten Retorte von etwa 300 ccm Inhalt wird durch ein angeschmolzenes, im Winkel von etwa 45° abwärtsgebogenes Rohr verlängert. Dies Rohr ist luftdicht in einen Peligot eingeschliffen, dessen andere Mündung mittels Hahnrohr und Rückschlagventil an die Luftpumpe angeschlossen ist. In den Tubus der Retorte ist ein zwei Rohre tragender Hohlstopfen eingeschliffen. Das eine dieser Rohre reicht mit dem einen kapillar ausgezogenen Ende bis zum Retortenboden; das andere Ende trägt einen Schlauch mit Quetschhahn *B*. Das zweite Rohr ist so gebogen, dafs es bei hergerichtetem App. vertikal steht; seinem oberen Ende ist mit dickwandigem Schlauch ein Trichterchen angefügt und dieses durch Schraubenquetschhahn *C* gegen die Retorte abgesperrt. In den ziemlich grofs zu wählenden Peligot werden 15—20 ccm 5%iger Alkalilsg. (falls auch Cl bestimmt werden soll, Cl-freie Lsg.) gegeben. Dann wird die Retorte angeschlossen, in welcher die mit $KHSO_4$ versetzte Probe befindlich, und bei geschlossenem Hahn *C B* soweit geöffnet, dafs genügend Luft durchstreicht, um Siedeverzug zu verhindern. Nun wird vorsichtig evakuiert u., während der Retortenbauch in W. von 20—30° befindlich, der Peligot durch W., bei $<$ 15 mm Druck durch Eiswasser gekühlt. Sobald die Luft fast ganz vertrieben wird durch den Trichter $KMnO_4$-Lsg. in kleinen Portionen in die Retorte gebracht. — Vor jedem neuen Zusatz wartet man das Verschwinden des freigewordenen Br ab. $KMnO_4$ wird zugegeben, bis seine Farbe in der Fl. bestehen bleibt. Wenn Cl nicht sehr überwiegt, wird durch einmalige Zugabe der ganzen Quantität $KMnO_4$ kein merklicher Fehler verursacht. Statt $KHSO_4$ kann verd. H_2SO_4 genommen werden. Nachdem $KMnO_4$ genügend in der Retorte vorhanden, wird 1—$1\frac{1}{2}$ Stunden weiter destilliert; es gehen noch 5—10 ccm W. über. Der Hahn zwischen Peligot u. Luftpumpe wird geschlossen und durch Öffnen von *B* Luft in den App. gelassen. Der Inhalt des Peligot wird, wenn Cl in geringem Überschufs in der Probe enthalten mit KJ und verd. H_2SO_4 versetzt u. mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Ist Cl in grofsem Überschufs, so wird das Hypobromit, bezw. Hypochlorit im Peligot am besten durch Eindampfen mit NH_3 bis zum Sirup in Bromid und Chlorid überführt, der Rückstand mit H_2SO_4 neutralisiert, ein dem zur Neutralisation verbrauchten Volum S. gleiches zugesetzt und die Dest. mit $KMnO_4$ wiederholt. Cl wird aus den Destillationsrückständen gefällt. Vf. giebt Beleganalysen, welche vorzüglich stimmen, hierunter Analysen von Salinenmutterlaugen, deren Cl das 200-fache des Br betrug. (Monatshefte f. Chemie **17**. 547—66. 24/9. [9/7.] II. Chem. Lab. Univ. Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

M. Bamberger, *Über den Nachweis von Argon in dem Gase einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien.* Vf. beschreibt ausführlich den Nachweis von Argon in einer bei der Haltestelle Rodaun bei Perchtoldsdorf gelegenen Quelle. Da zur Absorption des N aus dem Gas benutzte App. ist in Abbildung gegeben. Die Identifizierung des von N, O etc. befreiten Gases mit Argon wurde von EDER u. VALENTA ausgeführt. In den mit Mg zur N-Absorption beschickten Röhren fanden sich nach dem Erkalten prachtvolle silberglänzende, hexagonale *Krystalle* 99,03% Mg haltend. Nach Messungen von DITSCHEINER stimmten die Krystalle mit den Mg-Krystallen von DESCLOISEAUX überein. (Monatshefte f. Chemie **17**. 604—12. 24/9. [9/7.] Lab. f. allgem. Chemie. Techn. Hochschule Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

Gutzeit, *Titrierung des Liquor Kalii arsenicosi.* Vf. beschreibt die bekannt Kautelen bei der jodometrischen Bestimmung der As_2O_3 und empfiehlt zur Einstellung der $Na_2S_2O_3$-Lsg. die bewährte Methode VOLHARD's mit $K_2Cr_2O_7$-Lsg. (Pharm. Ztg. **41**. 665. Königsberg.) HEFELMANN.

Ed. Kremers und **O. S. Schreiner**, *Quantitative Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure in Bittermandelöl.* Die beste gravimetrische Methode besteht darin, einer wss. Lsg. des Öles $AgNO_3$-Lsg. und dann überschüssiges NH_3 hinzuzufügen und sofort wieder mit HNO_3 anzusäuern. Der entstandene Nd. von AgCy enthält alle im Öl vorhandene HCy, während das ohne Behandlung mit NH_3 erhaltene Nd. nur einen Teil der HCy enthält. Es beruht dies darauf, daſs HCy zum gröſsten Teil in Form von Benzalcyanhydrin, C_6H_5.CH(OH)CN, vorhanden und daher nicht fähig ist, sich mit Ag zu AgCy zu verbinden. — Zur volumetrischen Bestimmung empfiehlt sich VIELHABER's Verf. in folgender Modifikation der Vff.: 1 g Öl wägt man in einen kleinen Erlenmeyerkolben genau ein, setzt 10 ccm einer Mischung von MgO mit W. und ein paar Tropfen K_2CrO_4-Lsg. zu und titriert nach MOHR mit $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$-Lsg. bis zur Rötung unter stetem Umschütteln der Fl. — Zum Nachweis und zur Bestimmung des Gehaltes an künstlichem Benzaldehyd, der stets durch Benzalchlorid verunreinigt ist, empfehlen sich die bekannten Verff. von Schimmel & Co. — Alle untersuchten Bittermandelölproben, mit Ausnahme der feinsten, enthielten geringe Mengen von Benzoës. Künstliche Öle oxydieren weit schneller. Man bewahre das Öl stets in wohlverschlossenen, vollgefüllten Flaschen auf. (Pharm. Review 14. Sept.; Pharm. Ztg. **41**. 687—88.) HEFELMANN.

J. F. Brown, *Die Prüfung von Wasserstoffsuperoxyd.* Vf. wendet zur Bestimmung von H_2O_2 in seiner Lsg. die bekannte Thatsache an, daſs Kaliumpermanganat unter Freiwerden von O zersetzt wird. Man kann dann entweder aus dem Volum des gesammelten O oder aus der Menge von $KMnO_4$, die durch ein bestimmtes Volum der H_2O_2-Lsg. entfärbt wird, den Gehalt dieser Lsg. an H_2O_2 berechnen. (Proc. Chem. Sect. Franklin Inst. **57**. 271. 26/9.) PROSKAUER.

D. Albert Kreider u. **J. E. Breckenridge**, *Trennung und Nachweis von Kalium und Natrium.* Vff. haben nach einem Verf. zur direkten Bestimmung des Na gesucht, welches sich auf das Prinzip der Perchloratmethode zur K-Bestimmung gründet. $KClO_4$ ist unl. in 97%ig. A., während sich $NaClO_4$ darin l. Führt man das $NaClO_4$ im Filtrat von $KClO_4$ entweder in NaCl oder Na_2SO_4 über, welche in A. unl. sind, so läſst sich Na leicht nachweisen und bestimmen. Man verfährt wie folgt: Die 1%ige Lsg. der reinen Perchlorate wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand (höchstens 0,05 g $KClO_4$ und 0,05 g $NaClO_4$) mit 10 ccm 97%ig. A. extrahiert, $KClO_4$ abfiltriert und das Filtrat mit trockenem HCl-Gas gesättigt. NaCl scheidet sich noch bei Ggw. von 0,000 06 g Na_2O als deutlicher Nd. aus. — Von den Metallen der Alkalien wirkt Li nicht störend, wohl aber sind NH_4 und SO_4 vorher zu entfernen, ebenso alle Salze anderer Metalle, die in A. l. sind. Man fällt zunächst durch H_2S in ammoniakal. Lsg. Pb, Hg, Cu und Zn, scheidet Ba und Ca durch $(NH_4)_2CO_3$ ab, verdampft das Filtrat, verjagt die NH_4-Salze durch Glühen, löst den Rückstand mit W., entfernt Mg als $Mg(OH)_2$ mittels $Ba(OH)_2$, behandelt nochmals mit $(NH_4)_2CO_3$, verjagt im Filtrat vom $BaCO_3$ wiederum die NH_4-Salze, nimmt mit 10 ccm sd. W. auf, filtriert die organischen Verunreinigungen ab, versetzt das Filtrat mit 0,1—0,5 ccm konz. $HClO_4$-Lsg. (D. 1,7) u. verdampft die Lsg., bis $HClO_4$-Dämpfe auftreten. Alsdann zieht man mit 97%ig. A. das $NaClO_4$ aus und leitet in das vom $KClO_4$ getrennte Filtrat trockenes HCl-Gas. Bei Ggw. von 0,0005 g Na_2O entsteht noch ein körniger Nd., noch ehe der A. mit HCl gesättigt ist. *Bereitung der $HClO_4$.* Ein starker 100 ccm-Siedekolben mit eingeschliffenem Hahntrichter

dessen Hahn mit Metaphosphors. gedichtet ist (erhalten durch Erhitzen sirupöser H_3PO_4 auf 350°) trägt ein zunächst aufwärts, dann abwärts gerichtetes seitliches Rohr, dessen Schenkel in eine 250 ccm-Vorlage mittels Kautschukstopfens eingelassen ist. Durch die andere Bohrung des Stopfens führt ein Kugelrohr, das am anderen Ende mit einem angefeuchtetes KOH enthaltenden Rohr verbunden ist, das seinerseits mit der automatischen Pumpe in Verb. steht. Das KOH-Rohr dient zur Absorption von Cl, das bei der unvermeidlichen geringen Zers. der $HClO_4$ entsteht. Zur Evakuierung diente eine automatische Hg-Luftpumpe, welche innerhalb 20 Minuten den Druck auf ca. 8 mm reduzierte, wenn die Destillation begonnen wurde. Die Pumpe reduzierte gradatim den Druck weiter, der dann auf 3—5 mm gehalten wurde. Der Boden des Destillierkolbens wurde mit Porzellanstücken 1 cm hoch bedeckt und die ganze Flasche in einen Eisenblechmantel mit Asbestdecke eingesetzt. Nun liefs man 3—4 ccm der nicht rückstandfreien Na-haltigen $HClO_4$ (nach Kreider bereitet) einfliefsen, erhitzte auf 130° und liefs in demselben Mafse S. nachfliefsen, als solche überdestillierte, so dafs stets S. im Kolben vorhanden war. In einer Stunde wurden 25—40 ccm überdestilliert. Das entstehende Dihydrat der Perchlors. ist die konzentrierteste Form, in der die S. bestehen kann; 0,16 ccm derselben genügen zur Fällung von 0,1 g K_2O. (Am. J. Science, Silliman [4.] **2**. 263—68. Okt. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) Hefelmann.

N. Tarugi, *Über ein neues Verfahren zur Trennung der Phosphate in der Ammoniakgruppe.* Vf. bespricht die Fehler der bisher verwendeten Verfahren zur Aufsuchung der Basen, welche, an Phosphorsäure gebunden, durch NH_3 gefällt werden. Die Spaltung der Salze der Phosphors. durch Sodalsg. oder durch Sodaschmelze ist keine vollständige. Die Entfernung der Phosphors. durch Zinn und HNO_3 liefert schwer filtrierbare Ndd. und verunreinigt die zu untersuchende Lsg. durch Stannonitrat, was zu Täuschungen Anlafs geben kann. — Vf. schlägt daher das folgende Verf. vor, mit welchem er gute Resultate erzielt. Der mit NH_3 erhaltene Nd. wird mit Essigs. in der Kälte behandelt. Es lösen sich alle Hydrate und Phosphate, mit Ausnahme des Ferriphosphats, und viele Oxalate. Das Filtrat wird durch Bleiacetat von Phosphors. und Oxals. befreit. Das Filtrat hiervon durch HCl und H_2S vom Blei. Das Filtrat von diesem Nd. wird zur Vertreibung von H_2S gekocht und bei Seite gestellt. Der von der Essigs. nicht gel. Nd. wird, wenn Oxals. darin enthalten ist, in konz. Sodalsg. gebracht und während des Erhitzens derselben die obige bei Seite gestellte essigsaure Lsg. tropfenweise dazu gegeben. Hierbei bleibt nur Ferriphosphat unzers., was für den weiteren Gang der Analyse keine Schwierigkeit bereitet. Ist durch die vorläufigen Verss. die Abwesenheit von Oxals. festgestellt, so vereinfacht sich das Verf. wesentlich, indem von der Essigs. alles gel. wird bis auf das Ferriphosphat. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 256—58. 15/9. [8/10.] Pisa. Institut für pharm. Ch.) Fromm.

Cone, *Magnetkiesbestimmung in Pyriterzen.* (Eng. and Mining Journ. **61**. 14; Berg-Hüttenm.-Ztg. **55**. 333. — C. **96**. I. 1081.) Hefelmann.

A. v. Meerten, *Über den Nachweis von Uran in toxikologischen Fällen.* Die löslichen Uran-Verbb. gehören zu den starken Giften. Bei dem Nachweis derselben in Speiseresten störten die stets anwesenden Phosphate. Es mufs daher die Phosphors. zunächst nach Fresenius'scher Methode (Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**. 437) mit Ferrocyankalium in saurer Lsg. u. das Eisen durch Ammoniumacetat bei Siedehitze gefällt werden. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 306—7. Oktober.) Muhlert.

U. Antony u. **T. Benelli**, *Die Untersuchung auf Blei in Trinkwässern.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Benutzung der früher (**96**. I. 1175) beschriebenen Methode zur quantitativen Bestimmung von Blei ergiebt sich, dafs der aus grofsen

Mengen von W. erhaltene Nd. neben dem Bleisulfat auch SiO_2, Al_2O_3 u. Fe_2O_3 enthält. Vff. wägen daher den gesamten Nd., l. das Bleisulfat in Ammoniumtartrat u. wägen dann den Rückstand, um diesen Fehler zu eliminieren. (Gaz. chim. ital. **26**. 194—95. 31/8. [26/5.] Pisa. Univ.-Lab. f. allgem. Ch.) FROMM.

H. Wefers Bettink, *Blei im Trinkwasser*. Vf. macht darauf aufmerksam, daſs nach der gewöhnlichen analytischen Methode kleine Mengen Blei leicht der Erkenntnis entgehen können, indem sich beim Übergieſsen des H_2S-Nd. mit HNO_3 unl. $PbSO_4$ bildet u. infolge dessen im Filtrat mit $K_2Cr_2O_7$ kein Pb nachgewiesen wird. Man vermeidet diesen Fehler, wenn man den in HNO_3 nicht gelösten Rückstand mit etwas Natriumacetat-Lsg. übergieſst. Hierdurch wird mit Sicherheit aus dem $PbSO_4$ das Pb in Lsg. übergeführt u. wird mit $K_2Cr_2O_7$ nachgewiesen. Wird das Bleichromat in zu viel Kalilauge gelöst, so fällt es beim Ansäuern mit Essigs. nicht wieder aus. Man nehme daher zum Lösen des Chromat-Nd.s so wenig Kalilauge wie möglich. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 303—5. Oktober.) MUHLERT.

L. L. de Koninck, *Prioritätsreklamationen*. In seinem „Traité de chimie analytique minérale qualitative et quantitative" (Paris bei Baudry Bd. II. S. 841) hat Vf. bereits als allgemeine Rk. ein Verf. angegeben, welches von ANTONY u. BENELLI (**96**. I. 1175) neuerdings auf den speziellen Fall der *Bestimmung geringer Mengen von Blei* verwendet wird. — Die jüngst von CH. FABRE (S. 206) beschriebene quantitative *Bestimmung des Kaliums* ist fast Wort für Wort vom Vf. bereits vor fünfzehn Jahren angegeben, dann aber vom Vf. in oben genanntem Buche zum ersten Male, endlich (vgl. **95**. II. 186) in neuerer Zeit zum zweiten Male verbessert und erweitert worden. (Mon. scient. [4.] **10**. II. 721—22. August. Lüttich. Univ.-Inst. für analyt. Ch.) FROMM.

Philipp E. Browning u. **Louis C. Jones**, *Über die Bestimmung des Kadmiums als Oxyd*. MAX MUSPRATT's Verss. nach umständlichen Verff. führten keine allenthalben befriedigende Ergebnisse herbei, während Vff. durch Verwendung des GOOCH-Tiegels schnell zu sicheren Resultaten gelangten. Man l. 0,1—0,2 CdO entsprechende Mengen Cd-Salz in 300 ccm h. W., fügt tropfenweise unter stetigem Umrühren 10%ig. K_2CO_3-Lsg. hinzu, bis bei weiterem Zusatz kein Nd. mehr entsteht, sd. die Fl. 15 Min. lang, bis der Nd. körnig wird u. sich schnell absetzt. Dann sammelt man den Nd. im GOOCH-Tiegel, wäscht aus, trocknet u. erhitzt bis zur Gewichtskonstanz bei Rotglut. Der absolute Fehler betrug im Mittel +0,5 mg u. stammte, wie sich bestimmt nachweisen lieſs, von Spuren K_2O her, die sich nicht auswaschen lieſsen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **2**. 269—70. Oktober. [Juni]. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) HEFELMANN.

Lebbin, *Ein neues Verfahren zum Nachweis von Formaldehyd* (vorläufige Mitt.). Wenn man einige Kubikzentimeter einer formaldehydhaltigen Fl. mit etwas Resorcin (ca. 0,05 g) und etwa dem halben bis gleichen Volum 50%ig. Natronlauge zum Sd. erhitzt, so schlägt die anfangs auftretende gelbe Farbe in ein schönes, beständiges Rot um. Diese Rk., welche andere bekannte Aldehyde nicht geben, gestattet noch den Nachweis von 1 Tl. CH_2O in 10 Mill. Teilen W. (Pharm. Ztg. **41**. 681. 7/10. Berlin. Hyg.-chem. Lab. d. Kaiser-Wilhelms-Akad. f. mil.-ärztliches Bildungswesen.) v. SODEN.

Ernst Beckmann, *Verhalten proteïnartiger Stoffe gegenüber Aldehyden*. Früher hatte Vf. gezeigt, daſs Formalin oder Formol zur Bestimmung von Gelatine und Eiweiſs bei Ggw. von Pepton verwendet werden kann (**94**. II. 898).

I. In Gemeinschaft mit **H. Scharfenberger gen. Sertz** gewonnene Ergebnisse. A. *Gelatine. Gelatinose. Gelatinepepton.* Um 1 g Gelatine in die unl. Form überzu-

führen, versetzt man nach eventuellem Zusatz von W. mit 5—6 Tropfen Formalin (40%ig. HCOH-Lsg.), dunstet auf dem Wasserbade ein, setzt nochmals 1—2 Tropfen Formalin zu, erhitzt noch 1—1½ Stdn. auf dem Wasserbade oder im Trockenschrank auf 100°, digeriert 2—3-mal je 5 Min. mit erneuten Mengen W. von 60—70°, um gebildetes Trioxymethylen zu entfernen, und trocknet bei 100° bis zur Konstanz. Freie Säuren im Formalin oder in den zu untersuchenden Lsgg. entfernt man vorgängig durch Schütteln mit gefälltem $CaCO_3$. — Nach 30—35-stündigem Erhitzen von Gelatinelsgg. auf dem Wasserbade trat kein Gelatinieren mehr ein, trotzdem wurde die entstandene Gelatinose durch Formalin unl.; Gelatinepepton blieb dagegen bei Einw. von Formalin völlig löslich. — B. *Albumin, Hemialbumose, Albuminpepton.* Analog den vorigen Verss. geben Albumin u. Hemialbumose durch Einwirkung von Formalin und nachfolgendes Erhitzen unl. Rückstände, während Albuminpepton lösl. bleibt. — C. *Caseïn, Proteïn, Diastase, Trypton.* Caseïn und Protein wurden unl., Diastase nur zum geringen Teil, Trypton blieb löslich. — D. *Peptonpräparate von Merck und Grübler* lieferten mit Formalin geringe unl. Rückstände, nur bei zwei Merck'schen Präparaten aus Eiweifs und Blut waren dieselben beträchtlicher. — E. *Fleischpeptone des Handels.* Hier kann die Formalinbehandlung darüber Aufschlufs geben, wie weit die Peptonisierung vorgeschritten ist.

	Formalin-Rückstand Prozente	Davon Eiweifs. Prozente
Hydropepton (Merck) nach Adamkiewicz . .	1,45	0,76
Kemmerich's Fleischpepton	14,15	1,92
Denayer's Pepton	13,87	0,48
Borril's Lozenges peptonised	46,49	5,96

F. *Fleischsaft und Fleischextrakte.* Die eigentlichen Fleischextrakte geben bei der Formalinbehandlung nur sehr geringe Rückstände von 0,22—3,25%. Der von Kemmerich gefundene Leimgehalt von 6% ist daher viel zu hoch. Zusätze von Leim oder Albumin würden sich leicht verraten. Setzt man diese nachträglich den Fleischextrakten zu, so erhält man sie durch Einwirkung von Formalin quantitativ zurück. — G. *Wurstwaren.* Gelatine wird Wurstwaren neuerdings zuweilen statt Mehl beigemischt, um eine glatte Schnittfläche zu erzielen. Reine Wurstwaren lieferten nur 0,49—0,68% unl. Rückstände, Zusätze von Gelatine wurden fast quantitativ zurückgewonnen. — H. *Milch.* Zusätze von Gelatine-Fettemulsionen zu entrahmter Milch sind patentiert worden. Aus reiner Milch erhält man $<\frac{1}{2}$% Formalinrückstand, mit Gelatine-Fettemulsion versetzte Milch liefert auch nur wenig unl. Rückstand. Während jedoch Formalingelatine beim 12-stündig. Stehen mit H_2SO_4 (D. 1,34) völlig gel. wird, bleibt Formalincaseïn fast ungel. zurück. Erstere ist von runzeliger, glasiger Beschaffenheit, letzteres flockig. Man koaguliert die Milch durch Zusatz von 1—2 Tropfen Milchs., versetzt mit viel 96%ig. A., zieht aus dem Nd. den Milchzucker mit A. aus, verjagt den A., zieht den Rückstand mit Wasser aus, neutralisiert mit $CaCO_3$ und behandelt mit Formalin. — J. *Fruchtgelees.* Hier kann Gelatine nach Neutralisation u. Formalinbehandlung ähnlich wie in der Milch nachgewiesen werden.

II. Mit **O. Elsner** gewonnene Ergebnisse. Es wurde versucht, ob sich Formaldehyd nicht durch andere Aldehyde ersetzen lasse. Acetaldehyd eignete sich zur Härtung von Gelatine nicht, wohl aber *Akroleïn,* das ebenfalls in wss. Lsg. selbst bei geringen Konzentrationen (0,1%) wie Formaldehyd härtend wirkt. Schleussner'sche Trockenplatten sind in 5%ig. Lsg. nach 4 Min. u. nachfolgendem Trocknen ohne Einbufse der Lichtempfindlichkeit völlig gehärtet. Mit der Härtung geht eine

Abspaltung von W. Hand in Hand. Bei Ausschlufs von W. wird auch mit anderen Aldehyden Härtung erzielt. Acetaldehyddampf härtet dünne Schichten von lufttrockener Gelatine bei 38° schon in einer halben Stunde, auch die Lsg. des Acetaldehyds in A., Bzl., Aceton etc. bewirkt die Härtung. Einführung gröfserer Alkyle setzt das Härtungsvermögen der Aldehyde herab. Doppelbindung wirkt dagegen günstig; auch die Acetale (Aldehydäther) wirken ziemlich energisch härtend. Ähnlich wie Aldehyde wirken chromsaure Alkalien und $FeCl_3$, durch welche der Anhydrisierungsvorgang jedenfalls katalytisch beschleunigt wird. Die Eigenschaft der in verd. wss. Aldehydlsgg. gebrachten Gelatine, in h. W. l. zu bleiben und erst beim Trocknen an der Luft, mehr noch durch nachfolgendes Erhitzen unl. zu werden, erklärt sich vielleicht durch Zusammenlagerung von Aldehyd mit Amid oder Imid oder auch mit anderen zur Abgabe von H fähigen Gruppen:

$$XCH:O + YNH_2 = XC{<}^{NHY}_{OH}.$$

Erst nach dem Trocknen erfolgt Polymerisierung unter Anhydrisierung. Die verschiedenen aus Gelatine erhaltenen Härtungsprodd. sind nicht sämtlich identisch, wie aus ihrem differenten Verhalten gegen H_2SO_4 (D. 1,34) und durch wechselnde Färbungen hervorgeht. Es liegen vermutlich Verbb. der verschiedenen Aldehyde mit Gelatine vor. Wie Gelatine kann man auch Eiweifskörper durch verschiedene Aldehyde härten. Schleich's Formalingelatine und Blum's Protogen (Formalineiweifs) werden bereits arzneilich angewendet. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 324—29. [1/8.*] Nürnberg. Erlangen.) Hefelmann.

Ernst Beckmann, *Untersuchung von Honig.* Neuerdings hat Vf. im Verein mit **E. Burkhardt** Verss. angestellt, die Barytmethylalkoholfällung (**96**. II. 401) mit der Vergärung zu vereinigen; es hat sich jedoch gezeigt, dafs die Hefen vom Typus Saaz u. Frohberg nur solche Stoffe aus dem Honig entfernen, die keine Ba-Ndd. liefern. Ferner hat Vf. die von Lintner studierten Stärkeabbauprodukte, die mit Oxals. erhalten waren, untersucht. Dieselben waren nicht ganz reine Achroodextrine und lieferten scheinbar mit Abnahme des Molekulargewichtes verminderte Ba-Ndd. Es scheint, als ob der Honig ein Achroodextrin von noch geringerem Molekulargewicht als Lintner's Achroodextrin II enthalte. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 329—30. [1/8.* Nürnberg]. Erlangen.) Hefelmann.

Rudolf Hefelmann, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Alkohols in Essenzen.* Zur steuertechnischen Ermittelung des Alkoholgehaltes in Essenzen diente bisher das unterm 8. Dez. 1891 vom Bundesrat vorgeschriebene Kochsalzverdrängungsverf., bei welchem die mit A.-Dämpfen leicht flüchtigen Aromatica (äth. Öle, Fettsäureester etc.) aus der mit ca. dem doppeltem Volum W. verd. Essenz durch NaCl mechanisch verdrängt und darauf der A. in der NaCl-Lsg. durch Destillation wie üblich bestimmt wird. Dieses Verf. hat sich im allgemeinen gut bewährt, soll jedoch bei Eau de Cologne keine scharfen Ergebnisse liefern. Vf. sucht dieses Verf. durch ein Ausschüttelungsverf. mit PAe. zu ersetzen. — PAe. (K. 55—75°, D^{15}. 0,640—0,670) mischt sich mit 40—60 Vol.-%ig. A. nicht, auch eine PAe.-Lsg. zahlreicher differenter äth. Öle u. anderer organischer Stoffe gab an solchen verd. A. keine aromatischen Stoffe ab. Es wird nun folgendes Verf. vorgeschlagen: Man mifst mit einer geaichten Pipette 25 ccm Essenz (mit 60—70 g A. in 100 ccm) von 15° in einen Scheidetrichter ab, läfst aus einer anderen Pipette 25 ccm W. von 15° zufliefsen und schüttelt die stark getrübte Mischung gut durch. Alsdann fügt man aus einem Mefsglas 50 ccm PAe. (Ph. G. III) hinzu und schüttelt die Mischung bei aufgesetztem Korkstopfen 5 Minuten lang heftig durch. Nach 3—5 Stunden haben sich die bald getrennten Flüssigkeitsschichten geklärt. Nur an der Berührungszone beider bemerkt man eine

minimale, grauweifse Emulsionsschicht, u. fest an den benetzten Teilen des Scheidetrichters haftend eine dünne Haut einer Emulsion, welche nicht störend wirkt. Nach erfolgter Klärung läfst man die untere alkoh.-wss. Fl. bis auf wenige Kubikzentimeter in einen Stöpselcylinder ablaufen, bringt den Inhalt desselben auf die Anfangstemperatur von 15°, pipettiert 40 ccm des verd. A. in einem 100 ccm-Destillierkolben, fügt 20 ccm W. hinzu und destilliert ca. 48 ccm in einem 50 ccm-Mafskolben über. In dem auf 15° gebrachten, auf 50 ccm verd. Destillat bestimmt man D. pyknometrisch oder mittels der WESTPHAL'schen Wage. Will man Alkoholmeter benutzen, so sind alle oben angegebenen Verhältnisse zu verdoppeln. — Essenzen, welche weniger als 60—70 g A. in 100 ccm enthalten, sind vor dem Ausschütteln mit PAe. nur so weit durch Wasser zu verd., dafs die verd. Essenz 40—60 Vol.-% A. enthält. — Das alkoh. Destillat zeige nur einen ganz schwachen Geruch nach äth. Stoffen und trübe sich auf Zusatz von 5—10 Vol. W. nicht, sondern liefere höchstens eine schwache Opaleszenz. — Berechnung: 25 ccm Essenz waren mit W. auf 50 ccm verd. worden. Nach dem Ausschütteln der äth. Öle wurden 40 ccm der verd. Essenz auf 50 ccm Destillat gebracht. 50 ccm entsprechen also 20 ccm Essenz. Die aus D. des Destillats aus WINDISCH's Tabelle abgelesene A.-Menge (Gramme in 100 ccm) giebt, mit 2,5 multipliziert, die Anzahl Gramme A. in 100 ccm Essenz. Das Verf. wird durch Analysen von Essenzen, Gemischen solcher untereinander u. Gemischen mit A. belegt. — Für manche Zwecke ausreichende approximative Werte für den A.-Gehalt von Essenzen liefert schon die direkte Bestimmung von D. der Essenz, da die Parfüms zumeist nur geringe Mengen an ätherischen enthalten, deren D. teils höher, teils niedriger als D. des A. liegt, und die Mundwässer, welche gröfsere Mengen von äth. Ölen enthalten, in der Regel einige Prozente eines Antiseptikums führen von D. >1, so dafs der durch die äth. Öle verursachte Fehler wieder fast ausgeglichen wird. Bei Ggw. von Extraktivstoffen gilt das Gesagte nur für das Destillat. (Pharm. Centr.-H. **37**. 683—97. Dresden. Öff. chem. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

F. Freyer, *Die quantitative Bestimmung der Salicylsäure.* Die Salicylsäure haltende, mit HCl angesäuerte Fl. wird mit einer Lsg. von 1,7 g $KBrO_3$ und 6 g KBr versetzt, wodurch die Salicyls. als Tribromphenolbrom, $C_6H_2Br_3OBr$, gefällt wird. Damit die Umsetzung zu dieser Br-Verb. vollständig ist, mufs von der $KBrO_3$-Lsg. ein Überschufs von 50% zugegeben werden. Auf 50—100 ccm der $KBrO_3$-Lsg. werden der Fl. 20 ccm verd. HCl zugefügt. Hat sich nach 3—5 Minuten der Nd. flockig abgeschieden, so wird 10%ig. KJ-Lsg. zugegeben, bis alles ausgeschiedene J gel. ist (etwa 15 ccm) und dann J mit $^1/_{10}$Normal-Thiosulfatlsg. zurücktitriert. Da $C_6H_2Br_3OBr + 2KJ$ zu $C_6H_2Br_3OK + KBr + 2J$ sich umsetzt, so sind auf 1 Mol. Salicyls. bei der Berechnung nur 6 Br zu setzen. Die angeführten Beleganalysen zeigen 99,50—100,70% der angewandten Salicyls. In Wein und Bier kann diese Bestimmung nicht direkt ausgeführt werden, da in ihnen noch andere Br bindende Körper vorhanden sind. Hier mufs die S. mit Ä.-PAe. ausgeschüttelt werden. Zu schnellem qualitativen Nachweis der Salicylsäure mit Umgehung der Ausschüttelung empfiehlt Verfasser, 100 ccm Wein oder Bier bis auf etwa 5 ccm Rückstand abzudestillieren, um in dem gesondert aufgefangenen letzten Drittel des Destillats mit einer Spur $FeCl_3$ auf Salicyls. zu prüfen. Die Verss. des Vfs. zeigen, dafs vorhandene Salicylsäure bei 100 ccm Fl. erst in den letzten 10—30 ccm Destillat auftritt; 0,002 g der Säure ist so in 100 ccm Wein oder Bier noch deutlich wahrnehmbar. Kleinere Mengen müssen ausgeschüttelt werden. HORN's Angabe, dafs auch salicylsäurefreie Biere ein mit $FeCl_3$ violett färbendes Destillat geben, fand Vf. nicht bestätigt. In dieser Richtung das Destillat von Tresterweinen, welche nach MEDICUS an Ä.-PAe. eine mit $FeCl_3$ violett werdende Substanz abgeben sollen, zu prüfen, war Vf. wegen Materialmangel nicht in der Lage. (Chem.-Ztg. **20**. 820 u. 821. 14/10. K. k. landwirtsch.-chem. Vers.-Station Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

G. **Denigès**, *Schnelle und genaue Bestimmungsmethode des Caseïns der Milch.* Zur Bestimmung des Caseïns der Milch, d. h. der gesamten Proteïnstoffe, benutzt Vf. eine Modifikation der früher (S. 514) mitgeteilten cyanimetrischen Bestimmung des Hg. Die neue Methode beruht auf folgenden Erwägungen: Setzt man zu 10 ccm einer Cyankaliumlsg., welche einer $^1/_{10}$ N.-Silberlsg. äquivalent ist, 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Quecksilberkaliumjodidlsg., 10 ccm NH_3 und 100 ccm H_2O und dann tropfenweise $^1/_{10}$ N.-Silberlsg., so erscheint, da ein Teil des Hg sich mit dem KCN verbindet, eine bleibende Trübung in der Fl., wenn nur 4,8 ccm Silberlsg. angewandt sind. Fügt man nun zu 22 ccm Milch 20 ccm Quecksilberkaliumjodidlsg. ($^1/_{10}$ N.) und 2 ccm Eg., so wird der gesamte Caseïngehalt der Milch gefällt unter Ausfällung eines Teiles des gelösten Hg. Füllt man nun die Lsg. auf 200 ccm auf u. filtriert, so befindet sich in 100 ccm Filtrat wenig Hg, als $\frac{20}{2}$ = 10 ccm Quecksilberlsg. entspricht. Bei Zusatz von 12—15 ccm NH_3, 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Cyankaliumlsg. und Silbernitratlösung zu 100 ccm des Filtrats bis zur bleibenden Trübung, tritt infolge der teilweisen Ausfällung weniger Hg mit der angewandten $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlsg. in Rk. als vorher. Sind q ccm Silberlösung angewandt ($q > 4{,}8$), so könnte die Menge des durch das Caseïn gebundenen Hg direkt $q - 4{,}8$ ccm Silberlsg. entsprechen. Die Zahl q würde um so gröfser sein, je gröfser die Menge x des in einem Liter Milch enthaltenen Caseïns ist. Vf. hat nun die Zahl x durch eine genaue Bestimmungsmethode (Adam-Roux) ermittelt und unter Anwendung von jedesmal 25 ccm Milch festgestellt, ob die erhaltenen Mengen x_1, x_2, x_3 etc. den Werten ($q_1 - 4{,}8$), ($q_2 - 4{,}8$), ($q_3 - 4{,}8$) etc. entsprechen. Aus einer grofsen Anzahl von Verss. ergab sich nun, dafs mit einer Ausnahme der Wert (q—4,8) nicht streng proportional der Menge des Caseïns war, sondern dafs diese Zahl schneller als der Caseïngehalt abnahm. Durch Verwendung von Milchproben mit sehr wechselndem Caseïngehalt wurde das Verhältnis dieser Zahlen genau ermittelt und in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lsg. in $^1/_{10}$ ccm	Caseïn in Grammen pro Liter Milch	$^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lsg. in $^1/_{10}$ ccm	Caseïn in Grammen pro Liter Milch
0	0	24	22,25
1	1	25	23,50
2	1,75	26	24,75
3	2,50	27	26
4	3,00	28	27
5	3,75	29	28
6	4,50	30	29,25
7	5,50	31	30,75
8	6,50	32	32
9	7,15	33	33,50
10	8	34	35
11	9	35	37
12	10	36	39
13	11	37	40,5
14	12	38	42
15	13	39	45
16	14	40	47
17	15	41	49
18	16	42	51,50
19	17	43	54,20
20	18	44	57,20
21	19	45	60
22	20	46	62,50
23	21		

In einer Reihe weiterer Tabellen teilt der Vf. noch Untersuchungen von Kuh-, Ziegen-, Schaf-, Esel- und Frauenmilch, von sterilisierter, kondensierter u. gekochter Kuh- u. Schafmilch mit, aus welchen hervorgeht, dafs die mittels der volumetrischen Methode erhaltenen, nach vorstehender Tabelle umgerechneten Zahlen von dem nach dem ADAM-ROUX'schen Verf. genau festgestellten Caseïngehalt nicht oder nur wenig differieren, die volumetrische Methode daher in allen Fällen anwendbar ist.

Für die Praxis ist obige Tabelle nicht nötig. Setzt man $q - 48 = a$, so kann man für die Fälle, wo a zwischen 9 u. 24 liegt, $x = a - 2$ setzen. Für a zwischen 25 und 32 incl. hat man:

$$x = a - \frac{32 - a}{4} = \frac{5a - 32}{4}.$$

Endlich für x gleich 33 bis 44 ist $x = 2a - 33$. Die so erhaltenen Zahlen sind von denjenigen der Tabelle nur wenig verschieden. — Für diejenigen Fälle, bei welchen $a > 37$ ist, ist es empfehlenswert, nur die Hälfte der Milch anzuwenden, da die volumetrische Methode für verd Lsgg. empfindlicher ist, als für konz.

Die volumetrische Methode giebt in 5 Min. gute Resultate, die ADAM-ROUX'sche Methode erfordert 3—4 Stdn. Die volumetrische Methode hat aufserdem den Vorteil, dafs man eine zur polarimetrischen Bestimmung der Laktose geeignete Fl. hat. Vf. hat ferner mittels derselben auch nachgewiesen, dafs die anscheinend so verschiedenen Caseïne der verschiedenen Milchsorten sich dem Quecksilberkaliumjodid gegenüber absolut identisch verhalten. Dieselben sind also sehr analoge, wenn nicht identische Verbb. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1116—26. 5/10.) HESSE.

L. Maschke, *Eine Fehlerquelle der gewichtsanalytischen Methode der Gerbstoffbestimmung.* Vf. weist auf die bekannten Übelstände dieser Methode hin, welche durch schlechtes, d. h. durch ein viel in W. lösl. Substanz haltendes Hautpulver verursacht werden. Zur Abhilfe wäre eine gemeinschaftliche Bezugsquelle für Hautpulver zu errichten, welche unter beständiger analytischer Kontrolle steht. (DINGL. Pol. J. **300**. 46—48.) SCHMITZ-DUMONT.

W. Herbig, *Die Bestimmung der unverseifbaren, bezw. schwer verseifbaren Bestandteile in Fetten und Ölen.* Gegenüber der Abhandlung: „Beiträge zur Analyse der Fette" von LEWKOWITSCH (**96**. I. 728) verweist Vf. auf seine früheren Publikationen (**95**. II. 549. 621) u. speziell auf das von ihm dort vorgeschlagene Acetonverf. Letzteres wird neuerdings wiederholt besprochen und seine Verwendbarkeit auch für andere Fette als Wollfett betont. Vf. stellte neue Unterss. an über die quantitative Verseifung unter Druck an chinesischem Wachs, sowie an einigen Fettkörpern, die im Wollfett sehr wahrscheinlich vorkommen, deren Darst. bislang synthetisch aber noch nicht ausgeführt ist. Aus reiner Palmitins. (Mol.-Gew. 257; F. 61,5°), aus einer aus chinesischem Wachs dargestellten Cerotins. (Mol.-Gew. 410; F. 79°) und aus Cholesterin (F. 146°) wurde Palmitinsäurecholesterinester und Cerotinsäurecholesterinester synthetisch in gröfserer Menge dargestellt und aufserdem aus chinesischem Wachs Cerotinsäurecerylester. Die angestellten Unterss., welche sich auf Verseifung am Rückflufskühler, Verseifung unter Druck mit $^1/_2$- und $^2/_1$-N. Lauge, die Verseifung nach KOSSEL-OBERMÜLLER und die kalte Verseifung nach HENRIQUES (**96**. I. 1116) erstreckten, werden demnächst publiziert werden. Die Bestimmung der Verseifungszahl unter Druck wird im Vergleich zur Verseifungszahl am Rückflufskühler stets erkennen lassen, ob schwer verseifbare Fettkörper vorhanden sind oder nicht; findet keine Erhöhung der Verseifungszahl am Rückflufskühler bei der Druckverseifung statt, so fehlen schwer verseifbare Körper. Im anderen Falle müssen solche vorhanden sein. Bei der Unters. von Wollfetten und Wachsarten, bezw. der daraus dargestellten Prodd. Lanolin u. Adeps lanae wird dies Verf. wegen der in genügender Menge vorhandenen schwer verseifbaren Körper besonders geeignet sein. Die gleich-

zeitige Bestimmung der unverseifbaren Stoffe nach dem Acetonverf. ist hierbei als wirksame Kontrolle angebracht. Mit grofser Schärfe wendet sich Vf. gegen die von LIFSCHÜTZ (**95**. II. 948. 1976) gegen das Verf. vorgebrachten Einwürfe, die Vf. durch die Arbeiten von COCHENHAUSEN (**96**. I. 938) gröfstenteils schon auf das richtige Mafs zurückgeführt erachtet. — Des Weiteren beschreibt Vf. das von ihm verarbeitete chinesische Wachs. Dasselbe hat F. 81°, ist ll. in h. Chlf. und Tetrachlorkohlenstoff, aus denen es sich beim Erkalten als blendend weifse, in äufserst kleinen, nadelförmigen Blättchen krystallisirende M. ausscheidet. Die Verseifungszahl 78,7, 77,91 und 77,66 legte den Schlufs auf Ggw. noch weiterer verseifbarer Substanzen im chinesischen Wachs nahe. Aufserdem wurde eine von der Theorie abweichende Erhöhung des Gewichts an unverseifbarer Substanz festgestellt. Vf.s diesbezügliche Unterss. lassen die Ggw. eines zweiten A. und einer zweiten S. als sicher voraussehen. Die Unters. dieser das chinesische Wachs verunreinigenden Substanzen soll fortgesetzt werden. (DINGL. Pol. J. **301**. 114—19; Chemnitz. Labor. der techn. Staatslehranstalten. Sep. v. Vf.) HAEFCKE.

W. Herbig, *Die Verwertung der Jodzahl in der Analyse des Wollfettes*. Vf. machte schon früher (**95**. II. 549. 621) darauf aufmerksam, dafs die Jodzahl zur Beurteilung eines Wollfettes verwertet werden könne. Vf. hat nun neuerdings ein durch Extraktion mit Ä. von südamerikanischer Rohwolle dargestelltes Wollfett zunächst in einzelne Gruppen gespalten und von jeder Gruppe die Jodabsorption bestimmt. Er wollte auf diese Weise ein vorläufiges Bild von der Menge bestimmter ungesättigter Körper der einzelnen Gruppen erhalten, event., wenn für verschiedene, aus Rohwolle verschiedener Provenienz dargestellte Wollfette die Jodabsorption der einzelnen Gruppen eine gewisse übereinstimmende Konstanz aufweisen würde, aus diesem Verhalten weitere Gesichtspunkte auch für die analytische Beurteilung der rohen technischen Wollfette mit Hilfe der Jodzahl gewinnen. Vf. resümiert die Resultate seiner Unterss., die erst zu einem vorläufigen Abschlufs gelangt sind und an einer Reihe weiterer Wollfette ausgeführt werden sollen, folgendermafsen: Im Wollfett sind neben den Fettss. fast nur ungesättigte Körper vorhanden. Sind letztere Alkohole, so deutet die dem Cholesterin sich nähernde Jodzahl derselben auf die Ggw. des letzteren hin. Die Ggw. des Isocholesterins vom F. 137° ist im vorliegenden Falle sehr wahrscheinlich. Gesättigte höhere Alkohole können nicht vorhanden sein, weil diese nach Vf.s Erfahrungen am Cerylalkohol in den sämtlichen Löungsmitteln swl. sind, während diese aus Wollfett erhaltenen sll. sind; aufserdem aber giebt die Jodzahl selbst den Hinweis auf die Abwesenheit erheblicher Mengen solcher Körper. Endlich lassen die Beziehungen, die aus der Jodzahl der verschiedenen Körpergruppen in der gemachten Unters. abgeleitet werden können, erneut erkennen, dafs bei den Verseifungen die Zerss. so unerheblich sein müssen, dafs zu den Fragen, wo die Anwendung der Verseifung unter Druck notwendig erscheint, sie unbedenklich verwendet werden kann. Da die Fettss. des von den Seifenfettss. freien Wollfettes eine so geringe Jodabsorption, also auch nur sehr geringen Gehalt an ungesättigten Fettss. aufweisen, während die Jodzahl des mit Seifenfettss. belasteten Wollfettes bedeutend höher liegen mufs, so wird die Verwendung der Jodzahl zur analytischen Beurteilung der rohen technischen Wollfette besonders vorteilhaft sein für den Fall, dafs es gelingt, auch für weitere Wollfette übereinstimmende Verhältnisse in der eingeschlagenen Richtung zu finden. Vf. schliefst sich dem von ULZER und SEIDEL (S. 323) ausgesprochenen Satz, dafs für die technische Analyse des Wollfettes die Bestimmung der Jodzahl des Wollfettes und die der abgeschiedenen Fettss. neben anderen quantitativen Bestimmungen mafsgebend sein wird, voll und ganz an. (DINGL. Pol. J. **302**. 17—23. [August]; Chemnitz. Labor. d. techn. Staatslehranstalten.) HAEFCKE.

Schlufs der Redaktion: den 27. Sept. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 21. 18. November.

Physiologische Chemie.

Berthelot und André, *Neuere Untersuchungen über den allgemeinen Verlauf der Vegetation* (Forts. v. S. 741). Vegetation der Luzerne. Es wurden einerseits aus Samen gezogene Luzernen untersucht, und zwar 1. Samen, 2. junge Schöfslinge nach zwei Monaten (im ganzen), 3. Pflanze nach 48 Tagen (Wurzel, Stengel und Blätter getrennt), 4. Pflanze zwei Monate später. Die Entw. war durch Trockenheit gehemmt. Die Blüten waren zu spärlich, um eine getrennte Unters. zuzulassen. — Andererseits wurde eine aus vorjährigen Wurzeln hervorgegangene Luzerne in ähnlichen drei Perioden untersucht, wobei trotz der ungünstigen Dürre Blüten und Früchte berücksichtigt werden konnten. Der Trockengehalt des Samens verdreifachte sich im ersten Monat. Nach weiteren zwei Wochen wuchs er um das Dreizehnfache. Dann trat infolge der Dürre eine Stockung in der Entw. ein. Diese Veränderungen betreffen vor allem die org. Substanz. Die mineralischen Bestandteile waren im ganzen geringer an Gewicht. Das in der letzten Periode ermittelte Verhältnis der einzelnen Teile der Pflanze ergab die meiste Wachstumszunahme für die Wurzel, welche fast das halbe Gewicht der gesamten Pflanze ausmachte. Das relative Verhältnis der Aschen in den einzelnen Teilen der Pflanze hatte sich wenig geändert, das Maximum enthielten die Blätter, das Minimum die Wurzel. — Die aus der vorigjährigen Wurzel gezogene Pflanze zeigte gegenüber der aus Samen gezogenen wenig Unterschied. Vegetation der Robinia Pseudo-acacia. Das Verhältnis der mineralischen Substanzen ist in den nämlichen Organen ungefähr dasselbe, wie in einer einjährigen Pflanze. Beim Beginne der Fruchtentwickelungsperiode überwiegen nahezu die Blätter. Das Verhältnis der Asche ist fast gleich in den verschiedenen Teilen. Zur Zeit der vollständigen Reife der Samen hat sich das relative Gewicht der Früchte noch vermehrt. Verteilung der Asche wie vorher; die Asche bestrebt sich indessen, sich in den Blättern anzuhäufen. (Ann. Chim. Phys. 9. 145—229. 2/10.) HAEFCKE.

Hans Koeppe, *Die Bedeutung der Salze als Nahrungsmittel.* Die Lsgg. anorganischer Salze können infolge ihres osmotischen Druckes Arbeit leisten, welche sich in Druck und Bewegungserscheinungen äufsert. Wenn Salzlsgg. z. B. Fleischbrühe in den Magen gelangen, tritt zur Ausgleichung des zwischen dem Mageninhalt und dem Blutplasma bestehenden Druckunterschiedes Wasser aus dem Plasma in den Magen und Salz aus dem Magen in das Plasma, denn nach dem Genusse von Fleischbrühe wurde der osmotische Druck des Mageninhaltes niedriger als der der Suppe, der des Plasmas höher als vorher gefunden. Im Darm wird nach Vf. der Darminhalt einen geringeren osmotischen Druck als das Plasma haben, infolge dessen würden Wasser in das Plasma, und Salze in den Darm wandern. Auf diese Weise soll die Energie der Salze der Nahrung zur Resorption der Nahrung verwandt werden. — Vf. hat den osmotischen Druck verschiedener Mineralwässer bestimmt und gefunden, dafs der osmotische Druck keineswegs der Salzkontraktion der Wässer entspricht. Infolge des Gehaltes der Kochsalzwässer an anderen Chloriden wird die Anzahl der neutralen Chlornatriummoleküle vermehrt, da die Chloride dasselbe Ion Cl enthalten und durch ihre Dissociation die Dissociation des Chlornatriums ein-

schränken. Die Wirkung von Kochsalzwässern ist dem Gehalte an neutralen Kochsalzmolekülen zuzuschreiben, da nur diese aus dem Magen ins Blut übergehen. In dem Plasma ist das Kochsalz teilweise dissociiert, es treten aus den Blutkörperchen, die Kohlensäure enthalten, CO_3-Ionen an Stelle der Cl-Ionen des Plasmas und bilden so im Plasma Natrumcarbonat. Auf diese Weise erhöht das Kochsalz der Mineralwässer die Alkalescenz des Blutplasmas. (Giefsen. Sep. v. Vf.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Paul Lindner, *Beobachtungen über die Sporen- und Glykogenbildung einiger Hefen auf Würzegelatine. Die Blaufärbung der Sporen von Schizosaccharomyces octosporus durch Jodlösung.* Sacch. farinosus hatte im Laufe einiger Jahre bei der Kultur auf Würzegelatine die Fähigkeit, Sporen zu bilden, vollkommen verloren, obgleich diese Hefe von allen anderen am ergiebigsten in der Sporenbildung gewesen war. Die gleiche Erscheinung trat bei S. hyalosporus u. Bailii auf. Von den Anomalusarten zeigte die von ZEIDLER aus Eibischsaft isolierte nur noch ganz vereinzelte Zellen mit Sporen, S. anomalus HANSEN hatte die Sporenbildung nicht beibehalten, dagegen S. anomalus belgicus, der im Gegensatz zum HANSEN'schen S. nicht gärt u. keine Fruchtäther bildet, sie ziemlich ungeschwächt beibehalten. Das gleiche gilt von S. anomalus aus einem amerikanischen Betriebe. Bei S. Ludiwigii HANSEN wurden nur ganz selten und bei S. exiguus und Delbrücki gar keine Sporen mehr nach längerer Züchtungsdauer gefunden. Schizosaccharomyces Pombe u. octosporus bildeten sie noch ziemlich häufig aus.

Die Prüfung der alten Kulturen mittels Jodjodkaliumlsg. ergab ganz merkwürdige Resultate. Bei der einen Hefe war fast der Inhalt einer jeden Zelle ganz oder stellenweise von einer rotbraunen Färbung durchtränkt, bei anderen in ganz vereinzelten Fällen u. bei noch anderen Hefen nirgends eine Glykogenrk. zu beobachten. Die vier Monate alten Kulturen der Hefen LOGES u. der aus gärendem Heidelbeersaft isolierten, sowie aus unseren ober- u. untergärigen Bieren stammenden Hefen waren reich an glykogenführenden Zellen. Bei Schizos. octosporus zeigten sich die sporenführenden Zellen von einer aufserordentlichen Empfindlichkeit gegen Jod. Bevor die vegetativen Nachbarzellen kaum eine Spur Gelbfärbung erkennen liefsen, trat in ihnen schon eine Blaufärbung auf. Namentlich gilt dies für die Sporenmembranen. Bei reichlichem Jodzusatz traten bei den Sporen, offenbar infolge des reichen Plasmagehaltes, Mischfarben auf, die ins Grünliche und schliefslich ins Braune hinüberspielten. Eine erst vier Wochen alte Gelatinekultur, die überaus reich an den charakteristischen, grofsen, sporenführenden Zellen war, gab mit Jod überaus prächtige Bilder. Die an die Stärkerk. erinnernde Blaufärbung ist bisher bei den Zellmembranen der Hefen nicht beobachtet worden, wohl aber bei einer Anzahl Discomyceten und Pyrenomyceten. Schizos. Pombe lieferte keine Blaufärbung, ebenso S. Ludwigii HANSEN. Bei Anomalusarten trat nur Gelbfärbung auf. — Vf. erwähnt noch, dafs die Zellen des von ihm Sarcinomyces albus benannten Pilzes aus älteren Gelatinekulturen überaus reichlich mit Glykogen versehen waren u. die Rk. mit Jod gaben so prächtig, wie er es anderweitig, mit Ausnahme von tierischen Organismen, z. B. Anguillula aceti, noch nicht beobachtet hatte. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 2. [Abtlg. II]. 537—39. Berlin. Lab. d. Vers.-Brauerei.) PROSKAUER.

F. C. J. Bird, *Die Eigenschaften und die Anwendung des Formaldehyds.* Vf. stellt die verschiedenen Darstellungsweisen des Formaldehyds zusammen, bespricht die desinfizierenden und antiseptischen Eigenschaften desselben, sowie seine physiologische Einw. und das bekannte Verhalten zur Gelatine, ohne irgend etwas Neues zu bringen. Anzuführen ist eine Zusammenstellung der Mengen von Formalin, welche

zur Abtötung von pathogenen Mikroorganismen, zur Konservierung von Nahrungsmitteln, Sterilisierung chirurgischer Instrumente etc. erforderlich sind.

Der zweite Teil enthält eine Aufführung bekannter qualitativer Rkk. auf Formaldehyd, sowie die Beschreibung der quantitativen Bestimmung desselben mittels Ammoniak; auch hier werden nur längst bekannte Thatsachen erwähnt. (Pharm. J. Transact. **57.** 269—71. 26/9.) PROSKAUER.

F. A. Went, *Die Schwefelkohlenstoffbildung durch Schizophyllum lobatum.* Das auf Java sehr verbreitet auf alten, abgefallenen Zweigen von Pedocarpus, toten Bambusasststengeln und ebensolchen Zuckerrohr vorkommende Schizophyllum lob. Bref. erzeugt am Mycel eigenartige, kurze Seitenzweige, an deren Spitze Tröpfchen einer stark lichtbrechenden Fl. zu erscheinen pflegen. Gleichzeitig beobachtet man einen auffälligen Geruch nach CS_2. In der That konnte aus einer Zuckerpeptonkultur des Pilzes CS_2 durch Destillation gewonnen und durch die Xanthogenrk. nachgewiesen werden. In einer H-Atmosphäre gezüchtete Pilze produzierten kein CS_2 oder höchstens nur Spuren davon. Seine Ausscheidung scheint aus den kurzen Seitenzweigen („Drüsen") zu erfolgen. Verss. zwecks Feststellung der für seine Bildung in Betracht kommenden Schwefelverb. ergaben kein präzises Resultat. Der am besten mit Pepton — Nitrate und Ammonsalze waren ungeeignet — als N-Quelle ernährte Pilz erzeugt übrigens auch einen A., wahrscheinlich $C_2H_5(OH)$, und ruft bei Luftabschlufs eine lebhafte Gärung hervor; die so entstehende CO_2 ist erheblich gröfser, als bei Luftzutritt. (Ber. Dtsch. bot. Ges. **1896.** Nr. 4. 158—63; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2.** [Abtlg. II]. 528.) PROSKAUER.

H. Friedenthal, *Über den Einflufs von Induktionselektrizität auf Bakterien.* SPILKER und GOTTSTEIN (**91.** I. 549) haben seiner Zeit Verss. veröffentlicht, denen zufolge das Absterben von Bakterien innerhalb des magnetischen Feldes einer stromdurchflossenen Spirale stattfinden soll. Da der elektrische Strom bei direkter Durchleitung durch Bakterienkulturen nur durch Elektrolyse oder Wärmebildung wirksam ist, völlig unwirksam dagegen auch bei grofser Stromstärke bei Ausschlufs dieser beiden Faktoren, wie J. KRÜGER nachgewiesen hat, so hat Vf. die Nachprüfung der SPILKER-GOTTSTEIN'schen Verss. unternommen. Hierbei benutzte er eine Spirale, die bei 3,5 mm Drahtdicke und 15 mm freiem Raume in der Axe eine zehnfache Wickelung besafs. Die Länge der ganzen Spirale war 25 cm. Die Wirkung dieser Spirale war sicher ein Vielfaches der von SPILKER unn GOTTSTEIN benutzten mit Draht umwickelten Thonröhre von 3,5 cm Weite. Nicht ein einziger der zahlreichen Verss. liefs irgend eine Wirkung des Stromes bei dieser Anordnung erkennen; nicht einmal eine Verminderung der Keimzahl wurde erhalten. Dies gilt sowohl für Bakterien im W., als auch für Hefen im Bier und für Mikroorganismen in Eisenalbuminatlsg. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **20.** [Abtlg. I]. 505—8. München.) PROSKAUER.

Ed. von Freudenreich, *Beitrag zur bakteriologischen Untersuchung des Wassers auf Colibakterien.* Vf. hat früher (**95.** II. 875) ein Verf. zur Auffindung von Colibakterien im W. beschrieben, welches auf dem Eintreten von Gasbildung in Milchzuckerbouillon beruht, sobald letztere mit verschiedenen Mengen Colibakterien enthaltendem W. infiziert worden war. Weitere Verss. zielten darauf hin, festzustellen, ob man das fragliche W. unmittelbar nach seiner Entnahme untersuchen müsse, oder ob die Wasserprobe transportiert werden könne, ohne dafs die Colibakterien sich wesentlich darin vermehrten. Durch diese Verss. wurde einmal festgestellt, dafs die Colibacillen, wenn sie allein im W. vorhanden sind, sich in demselben vermehren, dafs diese Vermehrung aber nicht eine so schnelle ist, wie diejenige der gewöhnlichen Wasserbakterien. In Konkurrenz mit den gewöhnlichen Wasserbakterien in einem nicht zu stark verunreinigten W. finden die Colibakterien im allgemeinen keinen

günstigen Nährboden. Immerhin glaubt Vf., dafs, auch wenn die bakteriologische Unters. eines W. auf die Feststellung seines Gehaltes an Colibakterien beschränkt wird (gleichviel nach welcher Methode), diese Unters. unmittelbar nach der Wasserentnahme zu geschehen habe, und dafs, wenn ein Transport des W. erforderlich sei, dieser in Eis vorgenommen werden müsse. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. **20.** [Abtlg. I.] 522—27. Bakt. Lab. Molkerei-Schule. Rütti.) PROSKAUER.

Vincenz Wróblewski, *Über das Wachstum einiger pathogener Spaltpilze auf den Nebennierenextraktnährböden.* Auf einem mit Nebennierenextrakt bereiteten Agarnährboden wuchsen zwar der Bac. typhi, coli, cholerae, FINKLER-PRIOR, DENEKE, METSCHNIKOFF, Anthrax, Prodigiosus u. Pyocyaneus, allein das Wachstum war mit Ausnahme des Bact. coli und Bac. Anthrax ein bedeutend langsameres, als auf den bekannten Nährböden. Insbesondere ist hier auf den Unterschied von Typhusbacillen und Bact. coli einerseits und zwischen Bac. cholerae und FINKLER-PRIOR, DENEKE und METSCHNIKOFF andererseits hinzuweisen. Auf einer mit solchem Extrakt bereiteten Gelatine treten die gleichen, wenn auch nicht so auffallenden Unterschiede, in der Hemmung des Wachstums hervor. Weniger machte sich derselbe bei Verwendung von einer mit Pepton u. Nebennierenextrakt versetzten Bouillon bemerkbar. Dagegen erleidet der durch das Extrakt hervorgerufene Farbenton bei manchen Bakterien eine Abänderung. Cholerabacillen, im Vergleich zu seinen verwandten Arten, weisen schon nach zwei Tagen insofern eine Differenz auf, als die ursprünglich dunkel kirschrote Färbung in eine helle rosigrote überzugehen beginnt und dabei allmählich an Intensität zunimmt. Dabei wachsen sie auf der Oberfläche u. machen zugleich die ganze Fl. trübe. Das Nebennierenextrakt bildet daher nur für einige Mikroorganismen einen günstigen Nährboden, für andere dagegen übt es einen entwickelungshemmenden Einflufs aus. Für die Diagnose dürfte dasselbe eine entsprechende Anwendung wie andere Nährböden (Schilddrüsen-, Nieren-, Pankreasextraktnährböden) finden. Ob die Nebennierennährböden auch auf die toxischen Eigenschaften der Stoffwechselprodd. bei einzelnen pathogenen Mikroben von Einflufs sind, darüber wird der Vf. später berichten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **20.** [Abtlg. I.] 528—36. Krakau.)
PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Lüdtke, *Über die Beschaffenheit des an Bord von Seedampfschiffen dargestellten destillierten Wassers.* Vf. hat das W., welches die auf Schiffen gebräuchlichen Destillierapparate liefern, chemisch und bakteriologisch untersucht u. kommt auf Grund der erlangten Resultate zu dem Ergebnis, dafs in der That ein W. von zufriedenstellender Beschaffenheit aus Seewasser herzustellen ist. Soll noch der Geschmack verbessert werden, so geschieht dies am besten durch eine geringe Zufuhr von CO_2, welche sich an Bord leicht durch Eingiefsen einer Flasche Selterwasser zu ca. 50 l destilliertem W. bewerkstelligen läfst. Apparate aus verzinntem Kupferblech liefern dauernd ein besseres Destillat, als solche, die aus Eisen hergestellt sind. Die an den Evaporator angeschlossenen Apparate ergaben das beste Destillat; letzteres ist unbrauchbar während der ersten Viertelstunde des Destillierens bei solchen Apparaten, die längere Zeit aufser Thätigkeit waren. Auch empfiehlt es sich, das destill. W. vor dem Gebrauche, wenn irgend möglich, einige Tage lang im Süfswassertank ablagern zu lassen. Durch eine Probe mit salpetersäurehaltiger Höllensteinlsg. läfst sich übrigens auch an Bord leicht nachweisen, ob das Destillat rein ist oder nicht. Die Ausführung der bakteriologischen Unters. ist aus naheliegenden Gründen nicht erforderlich; etwaige Verunreinigungen durch eingedrungenes Kühlwasser wird durch die Silbernitratreaktion sicher nachgewiesen. Es ist selbstredend, dafs durch die Ab-

leitungsröhre oder während des Lagerns im Tank eine nachträgliche Verunreinigung des W. verhütet werden mufs; auch müfsten solche Apparate für sämtliche Dampfer u. Segelschiffe, die eine Dampfmaschine an Bord haben, obligatorisch gemacht werden. (Z. Hyg. **22**. 499—514. Altona.) PROSKAUER.

Rudolf Hefelmann, *Über die Verfälschung des Zimmts mit Rohrzucker.* SPÄTH (S. 807) teilte jüngst einige Fälle mit, bei denen Zimmt behufs Verdeckung des bitteren Geschmackes erschöpfter Ware mit Zucker verfälscht worden war. Vf. zeigt an Analysen von zehn Zimmtproben und an eigenen Aussagen des Fälschers vor Gericht, dafs Zusätze von Rohrzucker auch zwecks Verdeckung eines starken Sandgehaltes des gemahlenen Zimmtbruches vorgenommen werden. Marktfähiges Zimmtpulver soll höchstens 5% Gesamtasche und höchstens 1% sandige, in HCl unlösliche Aschenbestandteile führen. Da bei der Gewürzprüfung bei normalem Gesamtaschengehalt in der Regel auf eine Ermittelung des Sandgehaltes verzichtet wird, so können gezuckerte Zimmtpulver der Entdeckung leicht entschlüpfen. Es empfiehlt sich daher, in allen Fällen aufser der mikr. Prüfung u. der Gesamtaschenbestimmung auch den Sandgehalt zu ermitteln u. die bekannte Chlf.-Probe niemals zu unterlassen. — Der chemische Nachweis des Rohrzuckers bietet keine Schwierigkeiten und kann sowohl polarimetrisch wie auch durch das Inversionsverf. leicht geführt werden. Während die vom Vf. untersuchten ungezuckerten Proben 1,6—2,5% als Invertzucker berechnete, FEHLING'sche Lsg. direkt reduzierende Stoffe enthielten, traten bei den gezuckerten Proben bis 5,5% solcher Stoffe auf. (Pharm. Centr.-H. **37**. 699—701 Dresden. Öff. chem. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

Medizinische Chemie.

C. Kaensche, *Zur Kenntnis der Krankheitserreger bei Fleischvergiftungen.* Die Organe einer notgeschlachteten Kuh, nach deren Genufs ca. 80 Personen schwerer oder leichter erkrankt waren, ohne dafs Todesfälle eintraten, enthielt einen kurzen, schlanken und sehr beweglichen Bacillus, der durch GRAM'sche Lsg. entfärbt wird, und dessen Gelatinekolonien typhusähnlich aussahen. In Peptonlsg. gezüchtet, wurde kein Indol erzeugt, in zuckerhaltigem Agar trat Gasbildung auf; Milch wurde nicht von dem Bacillus zum Gerinnen gebracht. Derselbe ist für Hunde u. Katzen nicht pathogen, erzeugt aber bei Mäusen, per os eingeführt, heftige Enteritis mit Hämorrhagien im Dünndarm, die mit dem Tode der Tiere endete. Auch nach subkutaner und intraperitonealer Injektion belebender, wie abgetöteter Kulturen trat der Tod ein. Kaninchen sind ebenfalls, wenn auch weniger als Mäuse, dem gefundenen Bacillus gegenüber empfänglich. (Z. Hyg. **22**. Heft 1; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Strauss, *Guajacetin.* Bezeichnung für *Brenzkatechinmonocarbonsäure* als Arzneimittel, wird zu 0,5 g mehrmals täglich bei Lungentuberkulose angewandt; beeinflufst nach dem Vf. weder Tast- noch Geschmacksnerven, ist ohne Störung auf den Verdauungsapp. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **1896**. Nr. 25; Pharm. Centr.-H. **37**. 654.) SCHMITZ-DUMONT.

R. Pfeiffer und **W. Kolle**, *Weitere Untersuchungen über die spezifische Immunitätsreaktion der Choleravibrionen im Tierkörper und Reagensglase.* Vff. halten auf Grund ihrer Versuche die im Reagensglase entwickelungshemmend wirkenden Körper einerseits und die im Tierkörper baktericid wirkenden Schutzstoffe des von Menschen gewonnenen Immunserums andererseits für nicht miteinander identisch. Beide Stoffe lassen sich von einander getrennt zur Wahrnehmung bringen. Es treten daher bei der Choleraimmunisierung mindestens zwei Arten spezifischer, aber untereinander verschiedener u. von einander trennbarer Stoffe auf, eine Annahme, welche die Vor-

stellung über die Entstehung, bez. die Wirkungsweise der Antikörper im Tierorganismus erheblich kompliziert. Die Leibessubstanz der Vibrionen, durch deren Einverleibung in den Tierkörper die spezifische Blutveränderung angeregt wird, stellt nicht ein chemisch einheitliches Ganzes dar, sondern ist aus verschiedenen Stoffen, wie jede pflanzliche oder tierische Zelle zusammengesetzt. Möglicherweise verdanken die beiden im Choleraserum vorhandenen Antikörper zwei derartigen von einander verschiedenen Stoffen des Vibrio ihre Entstehung. Die Annahme, wonach zwei Modifikationen der spezifisch baktericiden Choleraantikörper existieren, eine passive u. eine aktive, halten Vff. für die allein berechtigte, da sie im stande ist, alle bisher beobachteten Phänomene zu erklären. Vff. verweisen hierbei auf die Physiologie, die auch bei anderen Fermenten eine unwirksame Vorstufe, ein Zymogen, annimmt; hieraus ergeben sich sehr weitgehende Analogien mit der festgestellten Wirkungsweise der im Cholera- u. Typhusserum enthaltenen spezifischen Schutzstoffe. Nachdem Vff. die Behauptung Gruber's (S. 115), daſs die Häufchenbildung der Choleravibrionen in vitro unter dem Einflusse des Choleraserums durch das Quellen u. Klebrigwerden der Vibrionenleiber zu stande komme, als irrig bezeichnet haben, verwerfen sie auch die von ihm gewählte Bezeichnung für diese Substanzen als Agglutine u. schlagen vor, sie *„spezifische Paralysine“* der Cholera zu nennen. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **20.** [Abtlg. I.] 129—47. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krankh.) Proskauer.

Axel Holst, *Beobachtungen über Käsevergiftungen.* In Norwegen werden häufig Erkrankungen nach dem Genusse des sog. „Knetkäses“ beobachtet. Vf. entscheidet die Frage, ob diese Erkrankungen, von denen er fünf Fälle aufzählt, als eine wirkliche, durch chemische Stoffe hervorgerufene Intoxikation oder als eine Infektion aufzufassen wären, auf Grund experimenteller, namentlich bakteriologischer Unterss., dahin, daſs man es hier mit einer Infektion zu thun habe. Dieselbe wird durch eine Varietät eines Bact. coli veranlaſst, die dem Jensen'schen Bacillus der Kälberruhr sehr nahe steht oder gar mit diesem identisch ist. Es ist möglich, daſs der Bacillus durch Unsauberkeit während des Knetens oder während des Transportes in den Käse hineingelangt war, oder daſs die Milch, aus welcher der infizierte Käse bereitet wird, von einer an Durchfall leidenden Kuh stammte. Eine Analogie für die letztere Annahme bietet der von Gaffky (**92.** I. 998) veröffentlichte Fall, welcher die Infektion von Menschen nach dem Genusse der Milch von einer an Diarrhöe leidenden Kuh dargethan hatte. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **20.** [Abtlg. I.] 160—68. Christiania.) Proskauer.

W. Silberschmidt, *Über eine Fleischvergiftung.* Infolge des Genusses von Schweinefleisch, welches bei der Fleischbeschau als „bedingt genieſsbar“ erklärt und zum Einsalzen u. Räuchern empfohlen war, erkrankten in einer Familie sieben Personen, davon starb ein Kind. Das Fleisch war nach einem regelrechten Salzen geräuchert und teils in ungekochtem, teils in gekochtem Zustande genossen worden. Diejenigen Personen, welche ungekochtes Fleisch gegessen hatten, erkrankten am schwersten. Die Ursache der Erkrankungen wurde auf Grund der Unterss. des Fleisches in einer Art von Bact. coli gefunden, der für Versuchstiere äuſserst pathogen war, auf der Gelatineplatte rundliche, grauweiſse Scheiben mit zentraler, knopfförmiger Erhebung u. konzentrischer Schichtung bildete, Traubenzuckerbouillon unter Gasentw. vergärte, die Milch nicht zum Gerinnen brachte, u. dessen Kulturen einen schwachen, etwas süſslichen Geruch boten, der von dem charakteristischen, unangenehmen Geruch des Bact. coli com. leicht zu unterscheiden war. Der Fall lieferte den Beweis, daſs Räuchern u. Pökeln keineswegs, selbst wenig widerstandsfähige, Mikroorganismen abzutöten vermag; Vf. glaubt sogar an eine Vermehrung der Bakterien in dem Fleische. (Korresp.-Bl. schweiz. Ärzte **1896.** Nr. 8; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **20.** [Abtlg. I]. 237—38.) Proskauer.

Edwin Klebs, *Über heilende und immunisierende Substanzen aus Tuberkelbacillenkulturen.* Aus dieser Arbeit ist das Kapitel zu referieren, welches über die *chemische Zusammensetzung der Tuberkelbacillen* handelt. Die Tuberkelbacillen enthalten eine grofse Menge fettiger Substanzen (vgl. **95**. II. 609), u. zwar unterscheidet Vf. ein reines, äth. Extrakt, welches ein festes, rotgefärbtes, bei 42° C. schm. Fett enthält, und ein festes, weifses Fett, welches in Ä. unl. ist, dagegen durch Bzl. extrahiert werden kann und über 50° schm. Dieses Tuberkelfett soll die spezifische Färbung der Tuberkelbacillen in Phenolfuchsin und die Säurefestigkeit der Färbung bedingen. Die sog. degenerierten Formen, welche nur noch Körner des swl. Fettes enthalten, bezeichnet Vf. als atrophische Tuberkelbacillen. Den gröfsten Teil des Inhaltes der Tuberkelbacillen bildet das Nucleïn. Nachdem das Fett mit Ä. u. Bzl. extrahiert ist, wird der Rückstand mit Pepsinsalz behandelt, um die albuminösen Bestandteile in ll. Peptone zu verwandeln. Der Rückstand, in Alkali gel. u. mit Ä. gefällt lieferte 8—9% Phosphor, also so viel, als von Miescher im Lachssperma nachgewiesen wurde. Das Tuberkelnucleïn und das Tuberkelfett besitzen weder heilende, noch immunisierende Wirkungen.

Der dritte Bestandteil der Tuberkelbacillen ist in dem Glycerinwasserextrakt enthalten. Mit A. gefällt, läfst sich die in Kresolw. ll. Substanz reinigen. Sie giebt im Gegensatz zu dem Antiphthisin des Vf.'s deutliche Biuretrk. Ob diese Substanz eine einfache ist oder nicht, ob sie in ihrer Gesamtheit als Immunisator wirkt oder gewisse Fermente enthält, die diese Wirkung besitzen, behält Vf. sich zur Entscheidung vor. (Centr.-Bl. für Bakter. und Parasitenk. **20**. [Abtlg. I]. 488—505. Chicago.) Proskauer.

Pharmazeutische Chemie.

L. Wenghöffer, *Über Thiol.* Verfasser wendet sich gegen einen Artikel von Altschul. Die technische Thiolgewinnung ist, soweit nicht das Verf. des neuesten Patentes 78835 in Betracht kommt, von jeher in der gleichen Weise ausgeführt worden. Die Darst. des Thiols durch Erhitzen der Rohöle mit S auf niedrigere Temperatur ist neuerdings durch DRP. 78835 auch geschützt worden. Inwieweit der therapeutische Effekt der Thiosapole dem des Thiols entspricht, bleibt noch zu untersuchen. (Pharm. Centr.-H. **37**. 572—73. 27/8.) v. Soden.

Fritz Reuter, *Die antibakteriellen Eigenschaften des Jodoformins und des Jodoformals.* Beide Präparate sind durch Kombination des Jodoforms mit Derivaten des Formaldehyds, bez. Äthyljodids von Eichengrün in Bonn-Beuel (Chem. Fabrik von Marquart) gewonnen und sollen als Ersatz für Jodoform dienen. Sie zeigen den Geruch des letzteren in geringerem Grade u. übertreffen in Verss. mit Bakterien auf künstlichen Nährböden das Jodoform an antibakterieller Kraft. Jodoformal zeigte sich dabei dem Jodoformin überlegen. Jodol und Nosophen übten überhaupt keine oder eine viel geringere Wirkung als Jodoform aus. Die Verss. wurden in der Weise angestellt, dafs feste u. fl. Nährböden im Reagensglase oder auf Platten ausgegossen, mit Material aus frischen Kulturen (Staphylokokken, Streptokokken, Milzbrand-, Pyocyaneus-, Proteus- u. Cholerabacillen) geimpft und dann in gleichmäfsiger Weise mit den feinpulverigen Substanzen überschüttet wurden.

Die beiden Präparate sind weniger l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln als Jodoform. Emulsionen des Jodoforms, Jodoformins u. Jodoformals mit Olivenöl und Glycerin Tieren einverleibt (1 : 2500—5000 des Körpergewichtes) veranlafsten keine schädlichen Wirkungen. (Dtsch. med. Wchschr. **22**. 489—90. Hyg. Inst. Bonn.) Prosk.

Suchannek, *Jodoformin und Jodoformal.* Vf. teilt mit, dafs seine klinischen Erfahrungen mit den beiden genannten Jodoformderivaten die Resultate der Reuter'schen bakteriologischen Unterss. vollauf bestätigen (vgl. vorstehendes Referat). Bei luetischen Ulcerationen wie bei chronischen Mittelohreiterungen hat Vf. durch Anwendung des Jodoformins als Streupulver oder Gaze günstige Heilerfolge gehabt. Nach gewisser Richtung hin zieht Vf. das Jodoformal dem Jodoformin vor, besonders begünstigt jenes die schnelle Heilung der eiternden Wunden. (Dtsch. med. Wchschr. **22**. 522. Zürich.) Proskauer.

Julius Altschul, *Die chemische Natur des Thiols u. die Thiolpatente.* Vf. tritt der Auffassung Wenghöffer's (**96**. I. 1208), dafs das nach den alten Verff. (DRP. 38416 und 54501) dargestellte Thiol (nach welchem das Schwefelöl durch Erhitzen des Gasöles auf 215° u. durch Eintragen des S bis zum Aufhören der H_2S-Entw. gewonnen wird) als Additionsprod. anzusprechen ist, an der Hand seiner eigenen Unters. (**95**. II. 1088) entgegen. Dieses Thiol ist jedenfalls ein Substitutionsprod. des S, u. man kann nicht die bei niedrigerer (155°) Temperatur ohne H_2S-Entw. erfolgende Darst. des Thiols., welches in diesem Falle als Additionsprod. aufzufassen ist, als mit unter den Patentschutz von DRP. 38416 fallend bezeichnen. — Da der therapeut. Effekt beider Thiole derselbe geblieben ist, so folgt daraus, dafs dem Additions- und Substitutionsschwefel die gleiche therapeutische Wirkung zukommt. Das bei niederer Temperatur dargestellte Thiol ist bezüglich seiner Schwefelbindung dem Thiosapol analog. (Pharm. Centr.-H. **37**. 531—34. 13/8.) v. Soden.

L. Wenghöffer, *Über Thiol.* Gegenüber Altschul (vorst. Ref.) bemerkt Vf., dafs die technische Thiolgewinnung, soweit nicht das Verf. des neuesten Patentes 78835 in Betracht kommt, im grofsen und ganzen von jeher in der gleichen Weise ausgeführt worden ist. Durch obiges Patent, wie auch durch DRP. 38416 (? d. Ref.) ist die Schwefelung der Rohöle auch bezüglich der Anwendung von niedrigerer Temperatur geschützt worden. Es bleibt noch zu untersuchen, inwieweit der therapeutische Effekt der Thiosapole dem des Thiols gleichkommt. (Pharm. Centr.-H. **37**. 572—73. 27/8.) v. Soden.

Altschul, *Die chemische Natur des Thiols und die Thiolpatente.* Vf. erwidert auf vorst. Ref., dafs der klare Wortlaut des DRP. 38416, sowie spätere Publikationen nur auf ein Schwefeln bei höherer Temperatur, bezw. auf einen Substitutionsvorgang hinweisen. Von einem vorhandenen gleichen therapeutischen Effekt der Thiosapole und Thiole hat Vf. nicht gesprochen. (Pharm. Centr.-H. **37**. 630—31. 17/9.) v. Soden.

M. Körner, *Über Acidum agaricinicum.* Die reine S. krystallisiert aus absol. A. in perlmutterglänzenden Blättchen, F. 141,5—142° (unkorr.); sie l. sich in 75 Tln. absolutem und 180 Tln. 90%ig. A., sowie in sd. W. zu einer fast farblosen Fl., aus der sie sich beim Erkalten gallertartig wieder abscheidet. Die erkaltete Fl. zeigt im auffallenden Lichte blaue Fluoreszenz. Die S. löst sich auch in konz. H_2SO_4 beim Erwärmen auf 40—50°; oberhalb 360° ist sie unter partieller Zers. flüchtig. Reine Agaricins. wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 unter Abscheidung öliger, bald krystallinisch erstarrender Tropfen zerstört. Von diesen Krystallen mufs sich die Mutterlauge leicht u. wasserhell abscheiden. Weiteres über Zus. u. Salze etc. der S. folgt. (Pharm. Ztg. **41**. 637—38. 19/9. Berlin. Lab. von J. D. Riedel.) v. Soden.

F. Dietze, *Liquor Kalii arsenicosi.* Bei der Bestimmung der arsenigen S. nach Vorschrift des D. A.-B. mufs man die Mengenverhältnisse genau innehalten u. für einen genügenden Überschufs von $NaHCO_3$ (so dafs ein kleiner Teil Bicarbonat ungel. bleibt) Sorge tragen. Die Stärkelsg. mufs rein und völlig klar sein. (Pharm. Ztg. **41**. 653. 26/9. Berlin. Pharm. Lab. von J. D. Riedel.) v. Soden.

F. Dietze, *Liquor ferri albuminati.* Zur Ermittelung des Eisengehaltes (0,4%) empfiehlt Vf. folgendes, von LÜTTKE zuerst angewandtes und von ihm abgeändertes Verf.: Je 25 ccm Liquor ferri album., W. u. HCl (D. 1,124) werden gemischt, zum Sd. erhitzt, nach dem Erkalten auf 250 ccm gebracht u. filtriert. 50 ccm des Filtrates werden dann mit 1 g KJ im geschlossenen Gefäfse eine Stunde stehen gelassen; es müssen dann zur Bindung des ausgeschiedenen J 3,5—3,6 ccm $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlsg. verbraucht werden, welche 0,0196—0,020 16 Fe entsprechen. (Pharm. Ztg. **41**. 653. 26/9. Berlin. Pharm. Lab. von J. D. RIEDEL.) v. SODEN.

G. Vulpius, *Über die Haltbarkeit einiger Arzneimittel. Bittermandelwasser* ist weniger gegen Licht als gegen Luft empfindlich, so dafs ein langes Stehenbleiben in nur teilweise gefüllten Gläsern möglichst zu vermeiden ist. — *Wasserstoffsuperoxyd.* Ein annäherndes Stehenbleiben des Gehaltes beim Aufbewahren ist nicht zu erreichen. Das Übergiefsen der Innenfläche der Aufbewahrungsgläser mit Paraffin nützt nicht viel, dagegen ist das Präparat möglichst vor Lichteinflufs zu schützen. — *Aluminiumacetatlösung* hält sich am besten, wenn sie nach dem D. A.-B. aus einem streng probehaltigen Aluminiumsulfat dargestellt und erst nach achttägigem Stehen filtriert wird; D. derselben ist 1,064—1,066, nicht 1,044—1,046, wie das D. A.-B. angiebt (wahrscheinlich infolge eines Druckfehlers). — *F. Miehle's Salbengrundlage* (Gemisch von festem u. fl. Paraffin mit 10% Wollfett) ist für Jodkaliumsalbe ohne Thiosulfatgehalt und für rote Hg-Salbe nicht geeignet. — *Chloroform* und *Äther* für Narkosezwecke werden im Heidelberger Universitätskrankenhause zur Sicherung ihrer Haltbarkeit in ca. 75 ccm fassende sog. Patenttropfgläser „TK“ mit angeschm. Tropfstift gefüllt u. zu 12 Stück in gefächerte Blechkästen mit übergreifendem Deckel gesetzt. Die entleerten Gläser werden nach Abnehmen des angebunden bleibenden Stopfens umgekehrt in die Fächer gestellt; infolge eines vorhandenen Doppelbodens mit, den Fächern entsprechenden, kreuzförmigen Ausschnitten und einem an der Seite nahe über dem Boden angebrachten Schieber, welcher nun geöffnet wird, fallen die schweren Dämpfe aus den Flaschen, welche nach einigen Stunden ganz geruchlos sind. (Naturforschervers. **1896**. Frankfurt a. M. [22/9.*]; Pharm. Centr.-H. **37**. 666 bis 667. 1/10.) v. SODEN.

C. Schaerges, *Über Aiodin.* Dieses aus Schilddrüsen von der Firma HOFFMANN, TRAUB & Co. hergestellte Präparat bildet ein lockeres, geruch- u. geschmackloses Pulver, ist unl. in Wasser u. giebt, mit 1—2 Tropfen Kalilauge versetzt, eine deutliche Rosafärbung. Mit Essigs. gekocht, gelatiniert Aiodin; dagegen spalten Mineralss. dasselbe. Der Körper ist schwer verbrennbar, enthält P u. J. Letzteres kann am besten man in der mit Soda u. Salpeter ausgeführten u. in W. gelösten Schmelze durch N_2O_3-haltige Salpetersäure im Aiodin nachweisen u. auch quant. bestimmen. Der Jodgehalt des Aiodins beträgt 0,39—0,42 (rund 0,4)%, und entspricht somit 1 g des Präparates 10 g frischer Schilddrüse. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34**. 357 bis 358. 25/9.) PROSKAUER.

Schneegans, *Über Pyrethrin, den wirksamen Bestandteil der Wurzel von Anacyclus Pyrethrum Dec.* Das Pyrethrin ist bis jetzt nur im rohen Zustande erhalten worden. Zu seiner Reindarst. wird die zerkleinerte Wurzel einige Male mit A. ausgekocht und das nach Abdestillieren des A. gewonnene Extrakt mit absol. A. versetzt, wobei sich eine grofse Menge graues, geschmackloses Harz abscheidet. Aus der filtrierten Lsg. fällt alkoh. Bleiacetatlsg. einen gelben Nd., welcher entfernt wird. Das Filtrat hiervon wird mit H_2S entbleit, eingedampft und der so gewonnene rotgelbe Sirup durch Auflösen in Ä. von einem Harze befreit u. hierauf mit Kalkmilch und Sand zur Trockne eingedampft. Die feste, pulverisierte M. wird darauf im Extraktionsapp. mit PAe. ausgezogen und die erhaltene hellgelbe Lsg. durch Schütteln mit Natronlauge von einem braunen, geschmacklosen Öl befreit, eingedampft u. über

H_2SO_4 im Vakuum zur Krystallisation gebracht. Durch Absaugen und Auswaschen mit wenig Ä. trennt man die Krystalle von anhaftendem dunklen Öl u. gewinnt so schliefslich das reine Pyrethrin als weifse, zu Büscheln vereinigte Nadeln von äufserst brennendem Geschmack, F. 45°. Pyrethrin ist sll. in absol. A., Ä., Bzl., Eg., Chlf., CS_2, ll. in w. PAe., unl. in W., verd. SS. und Alkalien. Es l. sich ferner in konz. H_2SO_4 mit gelber, sofort in Rot übergehender Farbe; seine Lsg. in Eg. färbt sich mit etwas $NaNO_2$ nach einiger Zeit rot. (Naturforscherver. **1896**. Frankfurt a. M. [24/9.]; Pharm. Ztg. **41**. 668. 3/10. Strafsburg.) v. Soden.

Egidio Pollacci, *Über die Löslichkeit des neutralen Calciumcarbonats und des neutralen Calciumphosphats und über die biologische und ackerbauliche Wichtigkeit des Calciums.* Vf. weist nach, dafs das Calcium absolut notwendig ist für die Entwicklung und Produktion der Pflanzen. In der Lombardei finden sich Äcker, deren Boden hinreichend Phosphate, aber kein Calciumcarbonat besitzen. Die Resultate, welche in diesen Äckern durch Düngung mit Calciumphosphaten erzielt werden, sind nach Vf. nicht durch die Phosphors., sondern durch die Zufuhr von Kalk erreicht. Die Verarmung dieser Bodensorten an Kalk bei Ggw. hinreichender Mengen von Phosphaten erklärt der Vf. aus der Differenz in der L. beider Prodd. Nach seinen Verss. l. sich ein Teil Calciumcarbonat in 9662 Tln. W. von 12° und in 6904 Tln. W. von 100°, die L. des Tricalciumphosphats ist viel geringer. Bei solchen Bodensorten ist eine Düngung mit Kalk einer Düngung mit Calciumphosphat schon des geringeren Preises wegen vorzuziehen. Der Kalkarmut des Bodens schreibt Vf. auch die Wirkung der Düngung mit dem Mörtel zerfallener Häuser, die in jenen Gegenden üblich ist, zu. Statt dieses Mittels kann auch gepulverte Kreide, Marmor, gelöschter Kalk in geringen Mengen, und Gips verwendet werden. (L'Orosi **19**. 217—30. 20/9. Istit. Lombardo d. scienze e lettere.) Fromm.

St. Smorawski und H. Jacobson, *Über das Verhalten einiger Phosphate (Superphosphat und Thomasschlackenmehl) im Boden.* Vff. mischten Rübenerde je einmal mit etwa 1 % Superphosphat aus Florida-Phosphoriten, bezw. Superphosphat aus Knochenkohle, bezw. Thomasmehl; und ein weiteres Mal mit etwa $^1/_2$ %. Die Proben wurden zunächst direkt untersucht und die Reste sodann in Bechergläser gegeben, mit W. angefeuchtet und unter zeitweiligem Umrühren, um der Luft hinreichend Zutritt zu gestatten, langsam wieder trocknen gelassen. Sodann wurde untersucht auf citrat- und wasserl. P_2O_5. In Zwischenräumen von vier bis acht Wochen wurden diese Operationen mehrmals wiederholt. Aus den so erhaltenen Resultaten leiten Vff. folgende Schlüsse ab:

1. Die wasserl. P_2O_5 der Superphosphate geht im Boden in allerkürzester Frist, noch ehe sie das Wachstum der Pflanzen irgendwie beeinflussen kann, in die citratl. Form über.

2. Die sich aus der wasserl. P_2O_5 im Boden bildenden, in verd. Citrons. l. Verbb. bleiben unverändert und werden bis zum letzten Rest von den Pflanzen aller Wahrscheinlichkeit nach gleich leicht aufgenommen, wenn eben die Löslichkeit in verd. Citronens. ein Kriterium für die für die Pflanzenernährung günstige Form der P_2O_5 ist.

3. Mineralsuperphosphate und Superphosphate aus Knochenkohle sind bei gleichem Gehalt an P_2O_5 im Düngewert völlig gleich zu erachten, und der höhere Preis des animalischen Superphosphates ist nicht gerechtfertigt.

4. Eine geringere Düngewirkung der Thomasphosphorsäure gegenüber der Superphosphatphosphorsäure läfst sich nach der heutigen Anschauung über die für die Pflanzenernährung günstige Form der P_2O_5 nicht begründen, nachdem nachgewiesen ist, dafs wasserl. P_2O_5, bevor sie im Boden in Wirksamkeit tritt, ebenfalls in die citratl. Form übergeht. (Blätter f. Zuckerrübenbau **3**. 193—201; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 580—81. September. [Referent Hess.]) Haefcke.

E. H. Jenkins, *Maiskulturen, sechs Jahre lang auf demselben Boden.* Ein 1,2 Acres grofses Feld, welches früher als Wiese gedient hatte und in den Jahren 1888 und 1889 gleichmäfsig gedüngt und mit Mais bepflanzt war, wurde 1890 in vier gleiche Parzellen geteilt. A erhielt Düngung mit Rindermist, B mit Schweinemist, C mit künstlichen Düngemitteln und D gar nicht. Die Düngung wurde in jedem Jahre gleichmäfsig wiederholt und alle Parzellen mit Mais bepflanzt. Die Parzellen erhielten an Pflanzennährstoffen in Pounds per Acre: A: 286,3 N, 136,4 P_2O_5, 204,5 K_2O; B: 419,9 N, 586,5 P_2O_5, 72,4 K_2O; C: 172,0 N, 162,0 P_2O_5, 69,0 K_2O. Nach Abzug der durch die Ernten entzogenen Pflanzennährstoffe von den in der Düngung gegebenen ergiebt sich nach der 95er Ernte folgende Bilanz (Pounds per Acre): A: 1148 N, 788 P_2O_5, 799 K_2O; B: 1879 N, 3446 P_2O_5, 64 K_2O; C: 520 N, 972 P_2O_5, 177 K_2O; D: —316 N, 54 P_2O_5, —66 K_2O.

Der Ertrag einer jeden Parzelle an Trockensubstanz fällt regelmäfsig bis zum Jahre 1894 und steigt dann wieder. In folgender Tabelle ist der Ertrag einer jeden Parzelle im ersten Jahre (1890) = 100 gesetzt.

	A	B	C	D
1890	100	100	100	100
1891	96	81	83	81
1892	79	87	88	53
1893	58	53	48	34
1894	44	41	48	41
1895	82	85	67	43

Die Trockensubstanz der Ernte hatte im Mittel der sechs Jahre folgende Zus.:

	Asche	Proteïn	Rohfaser	Stickstofffreie Extraktstoffe	Fett
Körner:					
A	1,35	11,50	1,74	80,16	5,25
B	1,48	11,61	1,64	80,00	5,27
C	1,28	11,08	1,81	80,74	5,09
D	1,27	9,38	1,88	82,62	4,85
Stroh:					
A	6,59	6,73	33,15	52,09	1,44
B	6,81	6,63	33,67	51,43	1,46
C	5,87	6,30	34,21	52,24	1,39
D	5,21	5,34	33,50	54,51	1,44

(Connecticut Agr. Exp. Stat. 18. Ann. Rep. f. **1894**. 245 und 19. Ann. Rep. f. **1895**. 216; Bied. Centr.-Bl. Agric.-Ch. **25**. 578—80. Sept. Ref. Neubauer.) Haefcke.

Müller-Thurgau, *Düngungsversuche bei Topfpflanzen.* Vf. behandelte zunächst probeweise eine Anzahl verschiedener Pflanzen mit einem Gemisch von phosphors. Ammoniak, salpeters. Ammoniak und salpeters. Kali. Die in verhältnismäfsig kleinen Töpfen gezogenen Pflanzen erreichten hohe Gewichte, in einem Falle bei 800 g Erde ein Gewicht von 2 Kilo. Später wurde ein Salzgemisch von 30 Tln. salpeters. Kali, 25 Tln. phosphors. Kali, 10 Tln. schwefels. Ammoniak und 35 Tln. salpeters. Ammoniak angewandt. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde letzteres Salz weggelassen. Das erste Gemisch bewirkte stets schnelles und üppiges Wachstum, das zweite brachte genügend entwickelte Pflanzen gut zum Blühen. 50—80 g der Gemische wurden in 100 Liter W. gel. und je nach Bedürfnis der Pflanze zugesetzt, täglich oder alle zwei oder drei Tage einmal. Das Düngerbedürfnis der Pflanzen ist nicht durch Analysen

der Pflanzen zu ermitteln, sondern durch vergleichende Ernährungs- und Düngungsversuche. Vf. rät den Gärtnern, nicht die im Handel als Garten- und Blumendünger angepriesenen Gemische, sondern die Salze als solche zu beziehen. (IV. Jahresber. d. deutsch-schweizerischen Vers.-Stat. in Wädensweil **1895**. 52; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 577—78. September. [Referent Hase]). Haefcke.

Müller-Thurgau, *Einflufs des Stickstoffes auf die Wurzelbildung*. Neben dem direkten, auf alle wachsenden Partien wirkenden Einflufs des N, wodurch dieselben reichlicher mit N versehen werden, mehr Eiweifs und somit mehr Protoplasma zu bilden vermögen, unterscheidet Vf. einen indirekten Einflufs des N, wodurch ein reich entwickeltes Wurzelsystem erzeugt wird. Bei reichlicher Zufuhr von N wird mittelst des aus den oberirdischen Teilen den Wurzeln zugeführten Zuckers in letzteren Eiweifs gebildet; es entstehen im Wurzelsystem neue Vegetationspunkte und eine grofse Anzahl von Faserwurzeln. Ein mehr entwickeltes Wurzelsystem wird naturgemäfs durch stärkere Beförderung von W. und Nährstoffen die gesamten Wachstumsvorgänge steigern. Um die diesbezüglichen Verhältnisse experimentell festzustellen, liefs Vf. mehreren Pflanzen vier an einer Hauptwurzel befindliche Nebenwurzeln von gleicher Länge, deren je zwei in eine Nährlsg. eintauchten, und zwar einmal in eine sämtliche für die Pflanze erforderlichen Nährstoffe enthaltende, das andere Mal in eine, der N fehlte. Bei allen Versuchspflanzen: Vicia sativa, jungen Weinreben, Keimpflanzen und älteren, vorher im Garten gezogenen Pflanzen von Mais, Sonnenblumen, Kürbis, Bohnen, Lathyrus sativus und Luzerne zeigte sich, dafs am Ende der Verss. das Wurzelsystem in der stickstofffreien Lsg. gestreckter und lockerer, in der stickstoffhaltigen dagegen weitaus dichter und entwickelter in bezug auf die Nebenwurzeln war. Wurde mit den Lsgg. gewechselt, so zeigten die vorher in stickstofffreier Lsg. befindlichen Wurzeln in stickstoffhaltiger Lsg. bald die Folgen dieser Veränderung. Die Lsgg. enthielten 1 g Nährsalz per Liter. Bei 2 g zeigten sich erhebliche Wachstumsstörungen. Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs auch die Wurzeln Eiweifsstoffe zu bilden vermögen, und dafs nicht erst in den Blättern das Eiweifs gebildet und dann den Wurzeln zugeführt sei, weil dann auch den Wurzeln, welche sich in stickstofffreier Lsg. befanden, das Eiweifs hätte zugeführt werden müssen. (IV. Jahresber. d. deutsch-schweizerischen Vers.-Stat. in Wädensweil **1895**. 48; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 595—97. September. [Referent Hase.]) Haefcke.

Müller-Thurgau, *Die Thätigkeit pilzkranker Blätter*. Vf. prüfte die Wasserverdunstung der Blätter mit einem mit 2 $^0/_0$iger Lsg. von Kobaltchlorid getränkten Filtrierpapier, welches in trockenem Zustande schön himmelblau, nach Aufnahme geringer Feuchtigkeitsmengen rosenrot gefärbt war. Die auf Watte ruhenden Blätter werden mit dem Papier und dieses mit einer Glasscheibe bedeckt und angedrückt. Ist die untere Seite der Blätter nach oben gekehrt, so erhält man in kurzer Zeit eine scharf begrenzte rote Blattzeichnung. Liegt das Blatt umgekehrt, so färben sich nur die Ränder aufserhalb des Blattes durch den unter dem Blatt hervortretenden Wasserdunst, so dafs man die umgekehrte Zeichnung wie vorher erhält. Da auch Risse im Blatt entsprechende Flecken erzeugen, konnte Vf. dies Verf. mit Erfolg verwenden, um die Einw. von Wunden und Pilzflecken der Blätter auf deren Transpiration zu prüfen. Auf diese Weise wurden folgende Blattkrankheiten geprüft: Fusicladium pyrinum, Fusicladium dentriticum, Sphaerella sentina, Phyllosticta Fragariae, Peronospora viticola. Hagelwunden an den Blättern von Reben und Obstbäumen bedingen im Anfange einen gröfseren Wasserverlust, ältere Wunden nicht mehr. Durch die Pilzinfektionen wird auch die Stärke- und Zuckerbildung in den Blättern mehr oder minder beeinträchtigt. (IV. Jahresber. d. deutsch-schweizerischen Vers.-Stat. in Wädensweil **1895**. 54; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 597—99. Sept. [Ref. Hase.]) Haefcke.

F. J. van Pesch, *Kapok-Kuchen.* Die Kuchen sind ein Nebenprod. der Ölfabrikation; sie werden erhalten durch Auspressen des Samens des Kapok-Baumes (Eriodendrum anfractuosum). Zus. im·Mittel von neun Analysen: Wasser 13,6 % (12,4 bis 14,5), Rohproteïn 28,4 % (26,4—29,8), Fett 7,9 % (5,8—10,7), stickstofffr. Extraktstoffe 17,5 % (13,7—19,9), Rohfaser 26,1 % (22,2—29,7), Asche 6,4 % (6,0—7,5). Natürliche Unreinigkeiten, Unkrautsamen etc. dürfen die Kuchen nicht enthalten. Sollte das Anfertigen und Verfüttern der Kapokkuchen zunehmen, würde man Gewicht darauf zu legen haben, dafs die Kapokkerne ebenso wie die Baumwollensamen vor dem Auspressen geschält werden. (Landw. Vers.-Stat. **47.** 471—73. 16/10. Wageningen.)
HAEFCKE.

F. J. van Pesch, *Maiskeimkuchen.* Die Kuchen werden als Nebenprodukt der Ölfabrikation durch Auspressen von Maiskeimen erhalten, welch letztere auf mechanischem Wege aus den Maissamen isoliert werden. Nach MOSER haben die Maiskeime folgende Zus: 11,8% W., 12,4% eiweifsartige Stoffe, 17,4% fettartige Stoffe, 46,0% stickstofffreie Extraktstoffe, 6,9% Rohfaser, 5,5% Asche. Fünf in Wageningen untersuchte Kuchen ergaben Folgendes:

	I.	II.	III.	IV.	V.
	Prozente	Prozente	Prozente	Prozente	Prozente
Wasser	18,8	17,2	10,8	13,6	12,1
Rohproteïn	16,2	17,8	17,5	20,2	22,7
Fett	3,6	4,0	4,2	5,6	5,3
Stickstofffreie Extraktstoffe	56,7	} 59,0	61,4	54,6	53,9
Rohfaser	2,7		3,7	4,4	4,3
Asche	2,0	2,0	2,4	1,5	1,7

Vier anderweitig ausgeführte Analysen weichen in Fett-, Rohfaser- und Aschengehalt wesentlich hiervon ab: Fett 10,6% (9,6—11,3), Rohfaser 10,0% (7,3—12,2), Asche 7,1% (4,2—9,7). Der Fettgehalt richtet sich augenscheinlich nach der jeweilig gebrauchten mechanischen oder chemischen Extraktionsmethode. Von den stickstofffreien Extraktstoffen ist beim Mais ein nicht unerheblicher Teil in Form von Zucker anwesend. (Landw. Ver.-Stat. **47.** 473—75. 16/10. Wageningen.) HAEFKE.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Viola, *Methode zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens eines Minerals in den Dünnschliffen.* Vf. bestimmt zunächst die Differenz zwischen den Brechungsindizes zweier Substanzen und benutzt dazu den Beleuchtungsgrad, welcher nötig ist, um an der Anstofsstelle beider Substanzen den bekannten hellen Streifen gerade noch erkennen zu können (Grenze der Beleuchtung). Durch einfache mathematische Erwägungen stellt sich heraus, dafs der Unterschied der Lichtbrechungsindizes zweier in einem Präparat zusammenstofsenden Substanzen gleich ist dem Produkt aus dem Quadrat der Öffnung der Irisblende an der Grenze der Beleuchtung des Feldes und einer zu bestimmenden Konstanten. Ist hiernach das Lichtbrechungsvermögen einer Substanz gegeben, so ist dasjenige der mit ihr in Berührung kommenden bestimmbar, wenn die Öffnung der Irisblende bei der Beleuchtungsgrenze bekannt ist. Da man bei Dünnschliffen den Index des Canadabalsams zu Hilfe nehmen kann, so ergiebt sich die Nutzanwendung für die Praxis von selbst. Besonders praktisch erweist sich die Methode in solchen Fällen, in denen die Quantität der zu bestimmenden Substanz und deren Dicke, wie bei Einschlüssen in Eruptivgesteinen, die chemische Unters.

sowohl wie die durch die Polarisation unmöglich machen. (TSCHERMAK's Mitt. **16**. 150—54. 18/9.) HAZARD.

H. Laspeyres, *Der sogenannte Calcistrontit von Drensteinfurt, Westfalen.* Vf. weist nach, daſs das von MARK analysierte und mit dem selbständigen Namen Calcistrontit belegte Material ein Kalkspat ist, welcher regellos von Strontianitkörnern durchspickt ist. (Z. Krystall. **27**. 41—43. 4/9. Bonn.) HAZARD.

H. W. Foote, *Über das Vorkommen von Pollucit, Manganocolumbit u. Mikrolith bei Rumford in Maine.* (Z. Krystall. **27**. 60—64. — C. **96**. I. 256.) HAZARD.

S. L. Penfield, *Über Pearceït, ein Sulfarsenit des Silbers, u. über die Krystallisation des Polybasits.* (Z. Krystall. **27**. 65—77. — C. **96**. II. 555.) HAZARD.

E. Ludwig, *Chemische Untersuchung des Säuerlings in Seifersdorf (Österr.-Schlesien).* Die Quelle tritt aus oberdevonischen Gesteinen zu Tage, deren feinkörnige Quarzsandsteine, sowie kalkige und thonig-sandige Massen an Prodd. vulkanischer Thätigkeit Diabasmandelsteine und Schalsteine enthalten. Ihre Ergiebigkeit beträgt ungefähr 5 cbm für 24 Stunden, während ihre Temperatur zwischen +10 u. +12° C. bei einer Lufttemperatur von —1 bis +23° schwankt. Das W. ist klar, farblos, hat Geruch und Geschmack eines Säuerlings mit mäſsigem Eisengehalt und enthält in 10000 Tln. folgende zu Salzen gruppierte basische und saure Bestandteile:

Schwefels. K	Schwefels. Na	NaCl	Kohlens. Natrium	Kohlens. Calcium
0,057	0,037	0,058	1,775	7,171

Kohlens. Strontium	Kohlens. Magnesium	Kohlens. Eisen	Kohlens. Mangan
0,021	1,000	0,179	0,026

Aluminiumoxyd	Kieselsäureanhydrid	Phosphors. Lithium	Organ. Substanz
0,001	0,620	Spuren	0,040

Kohlens., halb geb.	Kohlens., freie	Summe der festen Bestandteile
4,499	17,449	10,985.

Es liegt also ein an Salpeters., salpetriger S. und Ammoniak freier, an organ. Substanzen äuſserst armer alkalisch-erdiger Säuerling mit mäſsigem Gehalt an kohlensaurem Eisen vor. (TSCHERMAK's Mitt. **16**. 133—39. 18/9.) HAZARD.

E. Ludwig, *Chemische Untersuchung der Constantinquelle in Gleichenberg (Steiermark).* Die Gegend von Gleichenberg besteht aus Trachyten, Andesiten, Basalten, welche Mergel und Sande des Neogens bedecken. Die Quelle, welche schon den Römern bekannt war, tritt am Fuſse des Sulzkogels zu Tage, liefert pro Minute etwa 6,5 l W., übertrifft mit etwa 17,3° C. die mittlere Temperatur der Gegend um ca. 8°, ist klar und farblos, schmeckt schwach salzig, äuſserst wenig nach Eisen und wie ein starker Säuerling. 10000 Gewichtsteile enthalten, wenn man die kohlensauren Salze als normale Carbonate rechnet:

Schwefels. K	Chlorkalium	Chlornatrium	Bors. Natrium	Phorphors. Na
1,023	0,012	18,223	0,082	0,006

Kohlens. Na	Kohlens. Li	Kohlens. Ca	Kohlens. Sr	Kohlens. Ba	Kohlens. Mg
25,060	0,039	3,541	0,054	0,004	4,215

Kohlens. Eisen	Kohlens. Mangan	Aluminiumoxyd	Kieselsäureanhydrid
0,027	0,002	0,002	0,647

Cäsium u. Rubidium	Organ. Substanz	Kohlens., halb geb.	Kohlens., frei
Spuren	0,054	14,212	20,519

Summe der festen Bestandteile	D.
52,937	1,0057.

Die Quelle gehört hiernach zu den alkalisch-muriatischen Säuerlingen und steht hinsichtlich der Zus. den Emser Quellen (Kränchen und Kesselbrunnen) sehr nahe, nur enthält sie beinahe das Doppelte an festen Bestandteilen u. freier Kohlens., ist aber dafür wesentlich kühler. (TSCHERMAK's Mitt. **16**. 140—49. 18/9.) HAZARD.

A. K. Dambergis, *Chemische Analyse der renommierten schwefelhaltigen Heilquellen zu Hypate (Griechenland).* 1000 g Mineralw. von Hypate enthalten: NaCl 3,321, KCl 0,111, $CaCl_2$ 0,067, $MgCl_2$ 0,405, $MgBr_2$ 0,0019, $CaSO_4$ 0,028, $CaCO_3$ 1,280, $MgCO_3$ 0,047, Na_2CO_3 0,260, Al_2O_3 0,0004, Fe_2O_3 0,0002, SiO_2 0,026; ferner Spuren von NH_3, H_3PO_4, HNO_3, Ba, Sr, Mn, F, Li, J und organische Substanzen. Das W. enthält ferner 706 ccm gebundene u. 610 ccm freie CO_2 u. 6,24 ccm H_2S; es hat eine Temperatur von 33° und ist den alk.-salinischen Schwefelquellen, welche reich an CO_2 sind, zuzurechnen. (Pharm. Post **29**. 405. 13/9. Athen. Pharm. Univ.-Lab.) V. SODEN.

Litteratur.

Benedict, Dr. Hans, Die Abwässer der Fabriken. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgeg. von Dr. FELIX B. AHRENS. I. Bd. 7. und 8. Heft. 14 Abbild. gr. 8°. S. 385—392. Stuttgart 1896. FERD. ENKE. Preis 2 Mark.

Das vorliegende, der AHRENS'schen Sammlung von Vorträgen oben bezeichneter Art entstammende Werk beleuchtet in seinem ersten Abschnitt die Entw. der Ansichten über die Schädlichkeit der Fabrikabwässer für die Flufsverunreinigung führt die darüber vorhandene Litteratur an u. geht dann zu den verschiedenen Reinigungsverff. über, wobei den elektrochemischen Methoden eine längere Besprechung gewidmet wird. Ein zweiter Abschnitt beschäftigt sich mit den speziellen „Abwasserverhältnissen" der Zuckerfabriken, Papier-, Stärke-, Farbenfabriken u. Färbereien, Leuchtgas-, Federn-, Soda- u. Pottaschefabriken, Chlorkalkfabriken und Bleichereien und mit der Frage des Einflusses einiger in solchen Abww. vorkommender Chemikalien auf Fische. Durchweg ist neben der durch Zusammenstellung der vorhandenen Analysen gekennzeichneten Zusammensetzung der Abwässer zugleich die übliche Reinigungsmethode für dieselbe angeführt. Das Buch wird durch das reichliche Material und die übersichtliche Anordnung desselben nicht nur im allgemeinen zu einer leichten Orientierung über Fragen auf diesem Gebiete zweckmäfsig sein, sondern es wird auch speziell dem Experten, der oft mit Abwässerfragen sich zu beschäftigen hat, gute Dienste leisten, zumal reichliche Litteraturangaben schnell die entsprechende Originalarbeit ermitteln lassen, deren Aufsuchung gewöhnlich mit viel Zeit und Mühe verknüpft ist. P.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Trennung von Gemengen primärer aromatischer Basen mittels Formaldehyds.* Während die Basen der Anilinreihe, welche ein in der Parastellung zur Amidogruppe stehendes unbesetztes Kohlenstoffatom besitzen, sich mit Formaldehyd leicht zu Diamidodiphenylmethanbasen vereinigen, ist dies bei den Basen, deren in Parastellung be-

findliches Wasserstoffatom substituiert ist, nicht der Fall. Diese Thatsache gestattet eine Trennung derartiger Basengemenge, indem man den Formaldehyd in einer der vorhandenen, ein Methanderivat gebenden Base entsprechenden Menge auf die Lsg. der salzsauren Basen in der Wärme einwirken läfst und die so entstehende Methanbase von dem durch Formaldehyd nicht veränderten Anteil des Basengemenges durch Dest. mit Wasserdampf trennt. (Patentbl. **17**. 532. DRP. 87615. 5/9. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von p-Amidobenzylanilin.* Bei der Einw. von salzsaurem Anilin auf Anilin und Formaldehyd entsteht nicht direkt Diamidodiphenylmethan, sondern zunächst als Zwischen- oder Durchgangsprodukt p-Amidobenzylanilin. Dasselbe entsteht glatt, wenn man Formaldehyd in der Kälte auf ein Gemenge von Anilin mit salzsaurem Anilin einwirken läfst. Das p-Amidobenzylanilin stellt ein zähflüssiges Öl dar, ll. in W., in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, nicht unzers. destillierbar und bisher nicht krystallisierbar. Beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin oder mit einer wss. Lsg. von salzsaurem Anilin, ja schon mit verd. Salzs. lagert es sich in Diamidodiphenylmethan um. (Patentbl. **17**. 563. DRP. 87934. 6/9. 95.)

W. Schmidt, New-York, *Darstellung von Campher in Pulverform.* Das Verf. zur Überführung von Campher in die Form eines nicht zusammenbackenden Pulvers besteht darin, dafs man Rohcampher in unter 80° sd. Bzn. l., die Lsg. zwecks Abscheidens von W. und Schmutz stehen läfst, dann abzieht, filtriert und in einem Destillationsapparate erhitzt. Das aus der konz. Lsg. beim Erkalten ausfallende weifse Campherpulver wird durch Filtration von der Fl. getrennt, die bei der Dest. einer nächsten Charge mitbenutzt werden mufs. (Patentbl. **17**. 516. DRP. 87 64[illegible] 13/11. 94.)

J. A. Reich, Wien, *Gewinnung von Alkalisilikat.* Nach den Verff. des Patents Nr. 73641 und Zus.-Pat. Nr. 73949 erhält man Alkalisilikat durch Glühen von Kieselfluoralkali, Borfluoralkali oder Fluoralkali mit Kiesels., wobei das entwickelte Siliciumfluorid, bezw. Borfluorid über W. aufgefangen wird. Der Erfinder hat bereits in einem österreichisch-ungarischen Patent vorgeschlagen, das W. in Form von Wasserdampf schon auf das Glühgemisch wirken und so die Kieselfluorwasserstoffsäure schon im statu nascendi des Siliciumfluorids durch Einw. des Wasserdampfes entstehen zu lassen, wodurch auch gleichzeitig die Rk. selbst gefördert wird. Es wurde nun gefunden, dafs der Glühprozefs auch dadurch unterstützt wird, dafs man in den Glühraum, bezw. durch das Glühgemisch Gase oder Gasgemische leitet, welche Wasserstoff oder Sauerstoff abgeben u. in eine solche chemische Rk. mit dem Glühgemisch treten können, dafs dadurch die Umsetzung zwischen Fluorid und Kiesels. erleichtert wird. Als solche Gase kann man beispielsweise Wassergas oder Generatorgas verwenden. (Patentbl. **17**. 529. DRP. 87473. 24/8. 95. — II. Zus.-Pat. zu 73641. 14/2. 93.; vgl. C. **94**. I. 1104 u. I. Zus.-Pat. zu 73949; vgl. C. **94**. I. 1104.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung violetter Azofarbstoffe.* Verwendet man im Verf. des Hauptpatentes an Stelle des dort zunächst genannten Diäthyl-m-amidobenzolsulfos. Dimethyl- oder Äthylbenzyl-m-amidobenzolsulfos. und kombiniert dieselben mit Dinitranilin, so entstehen Farbstoffe, welche demjenigen aus der Diäthylverb. aufserordentlich ähnlich sind und sich durch die gleichen Vorzüge vor den seither aus Dinitranilin dargestellten Farbstoffen auszeichnen. (Patentbl. **17**. 538. DRP. 87617. 22/5. 94. — I. Zus.-Pat. zu 86071. 25/3. 94.; vgl. C. **96**. II. 280.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Azofarbstoffen.* Das Verf. des Hauptpatentes kann in der Weise abgeändert werden, dafs an Stelle des daselbst verwendeten Dinitranilins ($NH_2 : NO_2 : NO_2$ = 1:2:4) das homologe Dinitro-p-toluidin vom F. 167° zur Anwendung gelangt. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen die gleichen Vorzüge vor den seither bekannten Farbstoffen analoger Zus., wie die Farbstoffe des Hauptpatentes. (Patentbl. **17**. 5[illegible] DRP. 87618. 22/5. 94. — II. Zus.-Pat. zu 86071. 25/3. 94.; vgl. C. **96**. II. 280 u. I. Zus.-Pat. zu 87617 vorst.)

Schlufs der Redaktion: den 3. Nov. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 22. 25. November.

Apparate.

Schneider, *Ein Aufbewahrungsgefäfs für Lösungen flüchtiger Stoffe.* Das Gefäfs, welches für Aufbewahrung von Chlorw., Schwefelwasserstoffw., Bittermandelw., Jodlsg., NH_3 etc. geeignet ist, hat oben um den Glasstöpsel eine Rinne, in welche W. gegossen wird, dessen Verdunstung durch Überdecken mit einer am Rande mit Vaseline bestrichenen Glaskapsel verhindert wird. Vor dem Öffnen wird das W. abgegossen und mit Filtrierpapier aufgesaugt. Derartige Gefäfse werden von der Firma Bach & Riedel, Berlin, angefertigt. (Naturforschervers. **1896**. Frankfurt a. M. [23/9.*]; Apoth.-Ztg. **11**. 747. 30/9. Dresden.) v. Soden.

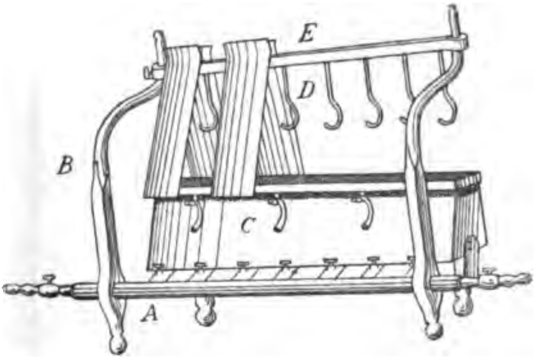


Fig. 87.

A. Gawalowski, *Neuer Verbrennungsofen.* Das Gas zuführende Rohrsystem *A* u. die Eisenteile *B* und *D* dienen zugleich als Gestell und Träger. Das Gas mündet durch zwei gabelförmig angeordnete Ausströmungsöffnungen unter die eisernen Blechkästen *C*, von wo selbes, mit Luft gemischt, oberhalb doppelter Drahtnetze entzündet wird und mit ruhiger, nicht leuchtender, nicht rufsender Flamme abbrennt. Die Schirme *E*, aus Eisen und Thonplatten angefertigt, halten die Hitze zusammen. Die Zeichnung, etwa ein Fünftel natürliche Gröfse, giebt die ganze Anordnung klar. (Centr.-Bl. Nahr.- und Genufsm. **2**. 330 und 31. 27/10. Vers.-St. Raitz in Mähren.) Arendt.

Richard Kissling, *Zur Verbesserung der Arbeitsweise beim Gebrauch des einfachen Engler'schen Viskosimeters* (vgl. **94**. II. 1027) teilt Vf. einige Erfahrungen mit, wie am besten die Temperaturen von 25, bezw. 70° möglichst gleichmäfsig zu erhalten sind. Das in einem Erlenmeyer'schen Kolben von 500 ccm befindliche Öl wird auf 26—27° bei Lagerschmieröl und auf 75—80° bei Cylinderöl erwärmt, durch kreisendes Schwenken des Kolbens wird die Temperatur auf 25,3°, bezw. 72° gebracht, dann in den äufseren Behälter des Viskosimeters W. von 25,2°, bezw. 76° gegeben u. schnell das Öl in den inneren Behälter gegossen. Das auf 26, bezw. 75°

erwärmte Thermometer wird dann eingeführt und der Verschlufsstift geöffnet, ... die Versuchstemperaturen von 25 und 70° erreicht sind. Sorgt man dafür, ... Temperatur des Öles und des W. während der Versuchsdauer konstant bleibt, werden die mit dem Viskosimeter erzielten Resultate völlig fehlerfrei. (Z. ... Ch. **1896**. 601—2. 1/10.)

Loviton, *Über einen Apparat zur Bestimmung der Dichte.* Der App. (Fig. ... soll zur Ermittelung der D. von Fll. dienen. Zwei Glasröhren *a* u. *a'* sind ... Korkstopfen an ihren oberen Enden in einem röhrenförmigen Verbindungsstück ... Messing eingesetzt, welches aus einer bei *c* geschlossenen u. bei *c'* offenen Röhre ... und den an dieselbe angesetzten kurzen Rohrstücken *b* und *b'* besteht. Diese ... sind mittels Querstangen *d* u. *d'* an der Stange *e* befestigt. *r* ist ein Hahn. ... *c'* ist ein Gummischlauch gezogen, an dessen anderem Ende eine kleine Hand...

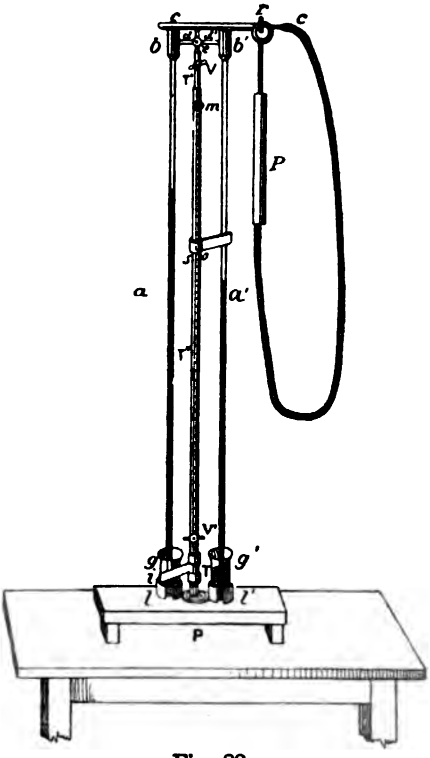


Fig. 88.

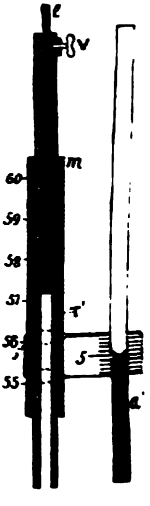


Fig. 89.

pumpe sitzt, welche an *r* aufgehängt ist. Der untere Teil des App. besteht aus dem hölzernen Fufsgestell *P*, in welches die den ganzen App. tragende Messingröhre *TT'* eingeschraubt ist. Im oberen Teil von *TT'* wird *e* durch die Stellschraube *V* (Fig. ... festgehalten. Über das Rohr *TT'* ist ein zweites verstellbares Messingrohr *T'* gezogen, eingeteilt in cm-Grade und befestigt durch Stellschraube *V'*. Der Nullpunkt der Skala wird durch den oberen Rand des genau rechtwinklig zur Axe stehenden und beweglichen, bandförmigen Zeigers *s* gebildet. Das auf *TT'* verschiebbare, ... beiden Seiten in 10 mm eingeteilte Messingband *s'* dient zum genauen Ablesen der Flüssigkeitshöhe, wie aus Fig. 89 ersichtlich. Die beiden Bechergläser *g* u. *g'* werden

durch die federnden Klammern *l* und *l'* in den passenden symmetrischen Stellungen festgehalten.

Um die spezifischen Gewichte einer Flüssigkeit zu bestimmen, hebt man die Glasröhren *a* und *a'* in die Höhe, füllt dann in das eine Becherglas einige Kubikzentimeter der zu untersuchenden Fl. und in das andere destilliertes W. und senkt *a* u. *a'* wieder bis auf den Boden von *g* u. *g'*. Nach Öffnen von *r* wird darauf mit der Pumpe *P* die Luft aus *a* u. *a'* ausgepumpt, infolgedessen beide Fll. in den Glasröhren in die Höhe steigen. Nach Schließung von *r* läßt sich durch vergleichende Messung der verschiedenen Steighöhen etc. D. leicht berechnen. (J. Pharm. Chim. [6.] **4.** 297—301. 1/10. Havre.) v. SODEN.

Edward L. Smith, *Schellmeßpipette.* Die Pipette (Fig. 90) dient zum schnellen Abmessen von Reagenzien, Nährlsgg. etc. und ist da von Vorteil, wo es auf peinlich genaue Abmessung nicht ankommt. Die große Vorratsflasche trägt im doppelt durchbohrten Stopfen ein Wattefilter- und ein Heberrohr mit Schlauchstück u. Quetschhahn, daß in ein Probierrohr mittels Stopfens eingesetzt ist. Durch die seitliche Wand des Probierrohrs ist ein Heberrohr derart eingelassen, daß eine bestimmte Zahl von Kubikzentimetern, schnell abgelassen werden kann. (J. Amer. Chem. Soc. **18.** 905—6. Oktober. [4/8.].) HEFELMANN.

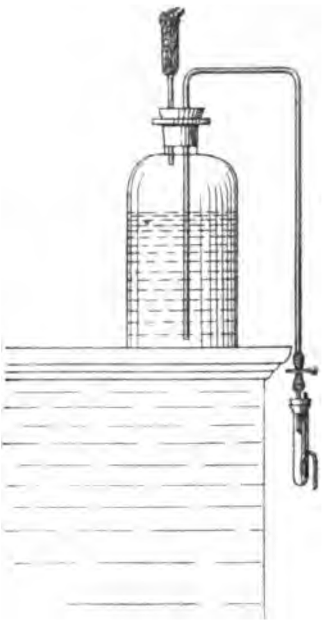


Fig. 90.

Organische Chemie.

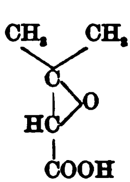
Bertram Prentice, *Über einige Derivate der Dimethakrylsäure.* Die Dimethakrylsäure, $(CH_3)_2.C{=}CH{-}CO_2H$ (F. 69°), welche nach den Verff. von VOLHARD zur Bromierung der SS. und zur Abspaltung von HBr aus den gebromten Estern bequem dargestellt werden kann (WEINIG, **94.** II. 653), addiert leicht Brom unter Bildung von Dibromisovalerians. (ARIFF, **94.** II. 653). Analog entsteht aus dem Dimethakrylsäureäthylester mittels Brom in CS_2 der α-β-Dibromisovaleriansäureäthylester, $(CH_3)_2.CBr.CHBr.CO_2C_2H_5$ (K. 127—128° bei 30 mm; wasserhelle Fl. von angenehmem, pfefferminzartigem Geruch; sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2). — Mit unterchloriger S. giebt die Dimethakryls. nur die α-Chlor-β-hydroxyisovalerians., $(CH_3)_2.C(OH).CHCl.CO_2H$ (farblose, undeutliche Tafeln; sll. in W., A., Chlf., Ä.), welche unter Übergang in eine ungesättigte, gechlorte S. (s. u.) sehr leicht W. abspaltet u. u. a. folgende Salze liefert: 1. Calciumsalz, $(C_5H_8ClO_3)_2Ca.2H_2O$ (schneeweiße Nadeln; ll. in W.). — 2. Kupfersalz, $(C_5H_8ClO_3)_2Cu$ (undeutliche, grünlichblaue Tafeln). Beim Erhitzen mit konz. Schwefels. verliert diese Chloroxys. W. unter Bildung der Monochlordimethakryls., $(CH_3)_2.C{=}CCl.CO_2H$ (F. 85—86°, schneeweiße Nädelchen aus W.; ll. in A., Ä., h. W.; wl. in k. W.). Letztere lieferte u. a. folgende Salze: 1. *Calciumsalz,* $(C_5H_6ClO_2)_2Ca + 4H_2O$ (rhomboedrische Prismen; ll. in W.). — 2. Magnesiumsalz, $(C_5H_6ClO_2)_2Mg + 3,5H_2O$, mikroskopische Nadeln; sll. in A., W.). — 2. Bleisalz, $(C_5H_6ClO_2)_2Pb + 2H_2O$ (weiße Nädelchen; wl. in k. W.).

Alkoh. Kali führt die Chloroxys. in *β-β-Dimethylglycidsäure* (I.), $C_5H_8O_3$ (stark saurer, dicker Sirup von eigentümlichem Geruch; ll. in W., A., Ä.), über, u. ergiebt sich hieraus und aus der Bildung der Monochlordimethakrylsäure die Struktur (s. o.) derselben.

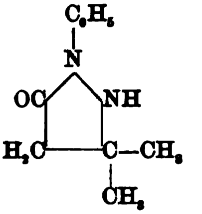
Salze der *β-β-Dimethylglycidsäure*: 1. *Kaliumsalz*, $C_5H_7O_3K + 0{,}5H_2O$ (farblose Tafeln aus h. absol. A. mittels absol. Ä.). — *Silbersalz*, $C_5H_7O_3Ag$ (Täfelchen aus h. W.; resp. weifser, krystalliner Nd. mittels $AgNO_3$; zll. in k. W.; ll. in h. W.; unl. in A.).

Beim Erhitzen der freien Dimethakryls. (10 g) mit Phenylhydrazin (12 g) auf zunächst 115°, dann 125°, dann 165—175° resultiert *1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon* (II.), $C_{11}H_{14}N_2O$ (F. 74,5—75°, farblose Nadelsterne aus sd. PAe.; ll. in A., Bzl., Lg., Chlf.; l. in Ä.), welches entsprechend seiner Struktur mittels Barytlsg. (Kochen) in *Phenylazoisovaleriansäure* (III.), $C_{11}H_{14}N_2O_2$ (F. 57,5—58°, gelbe, tafelförmige Prismen aus Essigs.; sll. in A., Ä., Eg., Chlf., Lg.; wl. in h. W.), übergeht. Das Pyrazolidon nimmt hierbei zunächst unter Öffnung des Ringes zwischen Carboxyl u. Stickstoff ein Mol. W. auf, worauf die so entstandene *β*-Phenylhydrazoisovalerians. durch Oxydation zwei Atome H verliert.

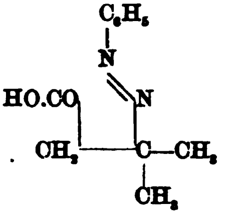
I.



II.



III.

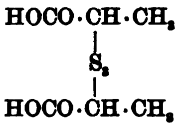


Derivate des *1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon*: 1. *Salzsaures Salz*, $C_{11}H_{14}N_2O.HCl$ (mikroskop. Nädelchen). — 2. *1-Phenyl-2-acetyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon*, $C_{13}H_{16}N_2O_2$ (F. 104,5—105°, wasserklare, sechsseitige Prismen aus Eg.; l. in h. W., Ä.; wl. in k. W.), mittels Essigsäureanhydrid. — 3. *1-Phenyl-2-nitroso-3-dimethyl-5-pyrazolidon*, $C_{11}H_{13}N_3O_2$ (unbeständig; gelber Nd.; ll. in A., Bzl., Chlf., Ä.), mittels $NaNO_2$ in salzsaurer Lsg. — 4. *1-Phenyl-2-methyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon*, resp. dessen salzsaures Salz $C_{12}H_{16}N_2O.HCl$ (Nadelrosetten aus konz. Salzsäure), mittels CH_3J bei 100°. (Liebig's Ann. 292. 272—95. 15/9. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.)

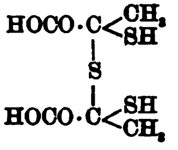
Wachter.

J. M. Lovén, *Notiz über die Trithiodilaktylsäure.* Der durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Brenztraubensäure dargestellten *Tridithiolaktylsäure* hat der Vf. die Formel I. aus chemischen Gründen gegeben. Aufserdem wäre noch die Formel II. nach der Bildungsweise möglich. Da die Leitfähigkeit der S. nur etwa 10% kleiner ist als die der Dithiodilaktylsäure, so ist hierdurch Formel I. gestützt.

I.



II.



Als weiteren Beweis für diese Formel fafst der Vf. auch Bestimmungen der elektromotorischen Kraft von Silberelektroden gegen eine mit dem Silbersalz der S. gesättigte Alkalisalzlsg. auf. Die Potentialdifferenz von Silberelektrode gegen $^1/_{10}$N.-

Silbernitrat und Silberelektrode gegen die Lsg. des Silbersalzes in $^1/_{10}$N.-Natriumsalzlsg. der S. betrug 0,157—0,171 Volt. Die elektromotorischen Kräfte der entsprechenden Ketten mit Alkalisulfiden oder Alkalisalzen unzweifelhafter Sulfhydrate sind viel gröſser (0,6—1,3 Volt). (Z. Physik. Chem. **21**. 134—36. 10/10. Lund. Universitätslaboratorium.) Bodländer.

George G. Henderson und **John M. Barr**, *Die Einwirkung gewisser saurer Oxyde auf Salze von Oxysäuren. III. Teil.* (Vgl. Henderson u. Prentice, **96**. I. 152. 244.) Da die Analysen der früher (l. c.) erhaltenen Verbb. eine sehr komplexe Zus. der betreffenden Salze ergeben hatten, so wurde zur Bestätigung die Unters. noch auf eine Reihe von anderen sauren Oxyden ausgedehnt: *Antimonoxyd und primäre Malate.* In der früher beschriebenen Weise wurde *Ammoniumantimoniomalat* in groſsen, farblosen Krystallen, $2Sb_2O(C_4H_4O_5NH_4)_4.Sb_2O(C_4H_5O_5)_4.20H_2O$, erhalten, zers. sich bei 115° unter Entw. von NH_3 und Bildung eines in W. unlösl. braunen Rückstandes, zers. sich beim Kochen der wss. Lsg. Bei Zusatz von Alkalien und Mineralss. zur Verb. findet sofortige Zers. statt. — Das K-Salz hat die Zus. $2Sb_2O(C_4H_4O_5K)_4Sb_2O(C_4H_5O_5)_4.7H_2O$. — Das Na-Salz konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — *Arsenoxyd und primäre Malate.* Das Entstehen einer Verb. konnte konstatiert werden, dieselbe wurde indes nicht rein erhalten. — *Antimonoxyd und primäre Mucate.* Wie das K-Salz (l. c.), so wurde auch *Ammoniumantimoniomucat*, $2SbO(NH_4)C_6H_8O_8.NH_4C_6H_9O_8.7H_2O$, dargestellt. Bei mehrmaligem Umkrystallisieren zers. sich dieses Doppelsalz unter Bildung des einfachen Salzes $SbO.(NH_4)C_6H_8O_8.3H_2O$. — *Natriumantimoniomucat.* Es entstand keine Doppelverb., sondern nur das einfache Salz $SbO.NaC_6H_8O_8.3H_2O$, Krystallpulver, etwas löslicher als das K- und NH_4-Salz in W. Bei Zusatz von Ba-Acetat zur wss. Lsg. des Na-Salzes entsteht ein weiſser Nd., das Ba-Salz. — *Arsenoxyd und primäre Mucate.* Ebenso wie das Kaliumarseniomucat (l. c.), so konnte auch das entsprechende Na- u. NH_4-Salz nicht in reinem Zustande dargestellt werden.

Antimon- und Arsenoxyd u. mandelsaure Salze. Verbb. konnten nicht erhalten werden. — *Antimon- und Arsenoxyd und salicylsaure und gallussaure Salze.* Beim Kochen der Oxyde mit Lsgg. von salicylsauren und gallussauren Salzen fand keine Rk. statt. Antimonoxyd ist fast unl. in den Lsgg. — *Molybdäntrioxyd u. primäre Tartrate.* Zu einer sd. Lsg. von Na-Tartrat (2 Mol.) wurde 1 Mol. Molybdänoxyd in kleinen Mengen gegeben, bis nichts mehr gel. wurde, und die filtrierte, konz., abgekühlte Lsg. mit A. versetzt, wodurch ein weiſses Krystallpulver gefällt wurde. Die durch Lösen in W. und Fällen mit A. gereinigten Krystalle haben die Zus. $MoO_3(NaC_4H_4O_6)_2.3H_2O$, sind ll. in k. W., wl. in verd. A., werden bei 90° zers., die wss. Lsg. wird beim Kochen blau. — Das entsprechende K-Salz fällt erst gelatinös aus, wird beim Stehen krystallinisch. — Das NH_4-Salz wurde nur in gelatinöser Form erhalten. — *Wolframtrioxyd und primäre Tartrate.* Das *Natriumwolframitartrat* entsteht bei Zusatz von 1 Mol. Trioxyd zu einer sd. wss. Lsg. von 4 Mol. Na-Tartrat bis zur Lsg., Konzentrieren der Lsg. auf dem Wasserbad u. Versetzen mit A., wenn das überschüssige Tartrat auskrystallisiert ist, in Form eines farbl. Sirups, welcher beim Stehen fest wird. Die durch Lösen in W. und Fällen mit A. gereinigten Krystalle zeigen die Zus. $WO_3(NaC_4H_4O_6).5H_2O$, weiſse Platten, ll. in W., wl. in verd. A., werden beim Erhitzen auf 100° u. bei Zusatz von Alkalien oder Mineralss. zers. — Das *Kaliumwolframitartrat*, $WO_3(K.C_4H_4O_6)_2.4^1/_2H_2O$, u. NH_4-Salz, $WO_3.(NH_4.C_4H_4O_6)_2.2H_2O$, entstehen in analoger Weise. — Bei Zusatz von Ba-Acetat zur wss. Lsg. des Na-Salzes wird das Ba-Salz, $WO_3.(C_4H_4O_6)_2Ba$, gefällt. (J. Chem. Soc. London **69**. 1451—57. Oktober. Glasgow and West of Scotland Technical College.) Hesse.

W. Lossen und **Walther Riebensahm**, *Zur Kenntnis der zweifach gebromten*

Bernsteinsäuren. (S. **92**. II. 1067.) II. *Über die Zersetzung der zweifach gebromten Bernsteinsäuren durch Wasser.* Nach PETRI zerfallen die beiden zweifach gebromten Bernsteinss. beim Kochen mit 20 Teilen W. glatt nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad C_4H_4Br_2O_4 = C_4H_5BrO_4 + HBr,$$

was JOH. WISLICENUS (**88**. 996) hinsichtlich der Isodibrombernsteins. bestätigt. Ein kleiner Teil der zweifach gebromten Bernsteinss. zersetzt sich nach SCHWARZENBERGER jedoch teils unter Bildung von Weins., teils unter Bildung von Aldehyd und Kohlens., und zwar treten diese Zersetzungsprodd. nach Vff. neben den S. $C_4H_5BrO_4$ in erheblichen Mengen auf, wenn man mit 200 Tln. W. kocht. Der Zersetzungsgleichungen sind aufser der obigen (I) folgende:

$$\text{II.}\quad C_4H_4Br_2O_4 + H_2O = C_2H_4O + 2\,CO_2 + 2\,HBr.$$
$$\text{III.}\quad C_4H_4Br_2O_4 + 2\,H_2O = C_4H_6O_6 + 2\,HBr.$$

Die quantitativ durchgeführten Verss. ergaben nun folgende näheren Resultate: 1. Die der Gleichung I entsprechende Zers. findet in stärkerem Mafse bei der Dibrombernsteins. (über 50 % zersetzt) statt, als bei der Isodibrombernsteins. (ca. 20 % zersetzt). 2. Die der Gleichung II entsprechende Zers. findet bei der Dibrombernsteins. in geringerem Mafse (15,2 %) statt, als bei der Isodibrombernsteins. (25,8 %). 3. Die der Gleichung III entsprechende Zers. findet bei der Dibrombernsteins. in geringerem Mafse (28,8 %) statt, als bei der Isodibrombernsteins. (36,6 %). 4. Aus beiden SS. entstehen sowohl Weins., als auch Mesoweins.; aus der Dibrombernsteins. entsteht vorwiegend Mesoweins. (75,2 %), aus der Isodibrombernsteins. vorwiegend Traubens. (81,4 %). — Entgegen den von KEKULÉ und ANSCHÜTZ aus den Resultaten der Oxydation der Fumar- und Maleïns. mit Permanganat gezogenen Schlüssen entspricht nach den von Vff. bei der indirekten Oxydation gewonnenen Ergebnissen die Traubens. der Isodibrombernsteins., bezw. der Maleïns., die Mesoweins. dagegen der Dibrombernsteins., bezw. der Fumars.

Hinsichtlich des *traubensauren Bariums* ergab sich, dafs dasselbe nicht nur, wie FRESENIUS angiebt, bei Siedehitze krystallwasserfrei und bei gewöhnlicher Temperatur mit $2^1/_2$ Mol. Krystallw. krystallisiert, sondern auch mit 5 Mol. W. zu krystallisieren vermag. Ein mit 3 Mol. H_2O erhaltenes Salz erwies sich als ein Gemisch aus den beiden. Das Salz mit $2^1/_2$ Mol., $C_4H_4BaO_6 + 2{,}5H_2O$ (langgestreckt), bildete sich bei gewöhnlicher Temperatur im Sommer, jenes mit $5\,H_2O$ (Blättchen) bei gewöhnlicher Temperatur im Winter. Das letztere verliert sein W. vollständig bei ca. 160°, das erstere bei gegen 200°.

Das *mesoweinsaure Barium* soll in h. W. ll. und bei 100 oder 110° getrocknet krystallwasserfrei sein. Es zeigte sich nach Vff., dafs sich ein Teil dieses Salzes in ca. 1600 Tln. sd. W. löst, und dafs dasselbe $C_4H_4BaO_6 + H_2O$ (mikr. Prismendrusen) sein Krystallw. erst bei 170° verliert. (LIEBIG's Ann. **292**. 295—317. 15/9. [11/7.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Berthelot und **G. André**, *Neue Untersuchungen über die Zersetzung der Zuckerarten durch Säuren, insbesondere über die Bildung von Kohlensäure.* I. Die früheren Unterss. über die Bildung von CO_2 bei Einw. von SS. auf Kohlenhydrate (vgl. **96**. I. 62) sind weitergeführt und besonders auf die Ermittelung der Bedingungen ausgedehnt, unter welchen einerseits Humuss., andererseits Lävulins. und Ameisens. entstehen. Nach den Beobachtungen der Vff. läfst sich die Zers. der Zuckerarten durch SS. als drei gleichzeitig entstehende, aber bis zu einem gewissen Grade von einander unabhängige Rkk. betrachten: 1. Die Umwandlung der Zuckerarten in Humuss. und W. findet durch molekulare Kondensation, — 2. die Umwandlung der Lävulins. u. Ameisens. durch Spaltung statt. Die eingehendere Unterss. der letzteren Rk. ist von KILIANI, TOLLENS u. GROTE, CONRAD und GUTHZEIT unternommen worden. — 3. Die Bildung

der CO_2 rührt von Rkk. anderer Ordnung her. — Die Verss. bestanden darin, daſs Dextrose, Lävulose, Galaktose und Maltose — über Arabinose wird eine besondere Mitteilung gemacht werden — mit mehr oder weniger verd. Mineralss., wie Salzs., Schwefels., Phosphors., behandelt wurden. Letztere war in der Mehrzahl der Fälle die geeignetste S., da dieselbe mit Wasserdampf nicht flüchtig ist und keine oxydierenden Wirkungen ausübt. Die Verss. wurden einerseits in geschlossenen Röhren bei 100° vorgenommen; bei diesen Verss. konnten die Gase und flüchtigen Einwirkungsprodd. auch untersucht werden. Andererseits wurden die Prodd. in Glaskolben im Ölbad erhitzt unter Anwendung von aufsteigenden und absteigenden Kühlern. Im letzteren Falle wurde das überdestillierende W. erneuert, um die Konzentration möglichst gleichmäſsig zu gestalten. — Die Verss. wurden teils in Vakuum, teils an der Luft, teils in einer Wasserstoffatmosphäre unternommen.

II. Im folgenden sind die bei den Rkk. erhaltenen Prodd., sowie die Bestimmungsmethoden derselben angegeben: 1. Unveränderte Glucose wurde mittelst FEHLINGscher Lsg. bestimmt. Die Methode ist besonders bei Ggw. eines groſsen Überschusses von Phosphors. ziemlich ungenau. — 2. Kohlensäure: bei den Verss. mit geschlossene Röhren wurde das Gas über Hg aufgefangen unter Berechnung des durch besondere Verss. ermittelten, gelösten Anteils des Gases. Bei den anderen Verss. wurde die CO_2 durch Kalkw. geleitet. — 3. Kohlenoxyd: mittels Kupferchlorür. — 4. Humussäure: waschen, trocknen bei 100° und wägen. — 5. Ameisensäure: Destillation, Neutralisation mit Barytw. u. Analyse des Ba-Salzes. — 6. Lävulinsäure: mittels der Methode des Verteilungskoeffizienten zwischen W. und Ä. Der Verteilungskoeffizient für Lävulins. ist 0,23 unter den gewöhnlichen Temperatur- und Verdünnungsbedingungen, d. h. wenn 10 ccm der konz. wss. Lsg. A Gewichtsteile Lävulins. enthalten, so enthält die ätherische Lsg. $0{,}23 \times A$. Bei dieser Methode muſs die Ameisens. erst entfernt werden. — 7. Furfurol wurde in geringer Menge bei denjenigen Verss. erhalten, bei welchen destilliert wurde. Bestimmung mittels Phenylhydrazin. Andere neutrale, flüchtige Reaktionsprodd. konnten nicht aufgefunden wurden. — 8. Wasser wurde durch Differenz nach Ermittelung der übrigen Prodd. bestimmt. Es ergab sich, daſs durch diese Kontrolle bewiesen wurde, daſs bei den in geschlossenen Röhren vorgenommenen Verss. die gesamten Zersetzungsprodd. der Glucose ermittelt wurden.

III. Vff. beschreiben eingehend ihre Verss., welche mit geschlossenen Röhren, welche 648 Stdn. auf 100° erhitzt worden waren, erhalten wurden. Angewandt wurden: 3,349 g Glucose, 16,78 g H_3PO_4, 19,5 g W. Gesamtvolumen: 31 ccm, D. 1,28. Die Einwirkungsprodd. wurden untersucht: 1. nach 115 Stdn., 2. nach 168 Stdn., 3. nach 648 Stdn. Folgende Resultate wurden erhalten:

Glucose:	Gesamtgewicht : 100			C : 40,00		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
Kohlensäure . . .	1,47	1,40	2,07	0,40	0,38	0,56
Kohlenoxyd . . .	0,17	0,59	1,19	0,07	0,25	0,44
Ameisensäure . . .	6,65	10,70(?)	11,90	1,76	2,78	3,09
Lävulinsäure . . .	20,70	37,10	39,88	10,71	19,18	20,62
Humussäure . . .	16,90	23,10	23,60	11,20	15,30	15,70
Unveränderte Glucose	12,10	0	0	4,84	0	0
Summe	57,99	72,89	78,64	28,98	37,89	40,41
Verlust	42,01	27,11	21,36	11,02	2,11	—0,41

Glucose:	H : 6,67			O : 53,33		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
Kohlensäure . . .	0	0	0	1,07	1,02	1,51
Kohlenoxyd . . .	0	0	0	0,10	0,34	0,75
Ameisensäure . . .	0,29	0,46	0,51	4,60	7,46	8,30
Lävulinsäure . . .	1,42	2,55	2,75	8,57	15,36	16,50
Humussäure . . .	0,76	1,04	1,06	4,90	6,75	6,85
Unveränderte Glucose	0,81	0	0	6,47	0	0
Summe	3,28	4,05	4,32	25,71	30,93	33,91
Verlust	3,39	2,62	2,45	27,62	22,40	19,42

Wasser: Zur Ermittelung des Wasserverlustes wird das Gewicht des Sauerstoffverlustes durch 8 dividiert. Man erhält dann die Zahlen 3,43, 2,80, 2,43, welche den Zahlen für H : 3,39, 2,62, 2,45 genügend entsprechen, um darzulegen, daſs der Verlust entweder von W., oder von Kohlenhydraten herrührt. Nun ist aber am Schluſs des Vers. der C-Gehalt der Einwirkungsprodd. gleich dem der Glucose. Alle C-haltigen Zersetzungsprodd. sind also analysiert worden. Das eliminierte W. kommt von der gebildeten Humuss. und von der gleichzeitig entstehenden Lävulins. und Ameisens. her. — Glucosan: Nach 118 Stdn. fehlt ca. $^1/_4$ des C der Glucose, nach 168 Stdn. noch 5%. Vff. schlieſsen hieraus, daſs der Umwandlung der Glucose in die oben angegebenen Prodd. eine Bildung von Glucosan $(C_6H_{10}O_5)_n$, welches durch Fehlingsche Lsg. nicht nachgewiesen wird, vorhergeht. — Bei den Verss. mit geschlossenen Röhren wurde Furfurol nicht aufgefunden, da dasselbe unter diesen Bedingungen polymerisiert wird. — Ameisensäure und Lävulinsäure: Würde die Zers. vollständig nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = C_5H_8O_3 + CH_2O_2 + H_2O$$

vor sich gehen, so müſste der C der Ameisens. gleich $^1/_5$ des C der Lävulins. sein. Obige Zahlen ergeben aber das Verhältnis 1 : 3,3, resp. 1 : 3. Es folgt daraus, daſs ein Teil der Ameisens. von einer anderen Rk. herrührt. — Humussäure: Vorstehender Überschuſs an Ameisens. entspricht der Bildung von Humuss. $C_{18}H_{14}O_6$. Die Bildung von Humuss. und Lävulins. ist von einander unabhängig. — Wird 1 g Glucose mit 5 g einer wss. gesättigten Lsg. von HCl in einer mit HCl gefüllten Röhre 25 Stdn. auf 100° erhitzt, so verwandelt sich fast die gesamte Glucose in Humuss. Mit verd. SS. wurde eine der Menge der Humuss. proportionale Menge Ameisens. erhalten. — Kohlensäure und Kohlenoxyd: Bei 100° ist die Menge derselben gering. Ein Teil des CO rührt von der Zers. der Ameisens. her. Lävulins. bildet dagegen beim Erhitzen mit SS. keine gasförmigen Prodd. — Vff. beschreiben noch einige eingehenden Verss. über die Bildung der CO_2 aus der Glucose. — Humuss. zers. sich auch etwas unter Bildung von CO und CO_2. Daraus erklären sich die geringen Schwankungen in ihrer Zusammensetzung.

In gleicher Weise beschreiben und diskutieren Vff. ihre weiteren Verss., welche mit Glucose unter Destillation der flüchtigen Prod. gemacht wurden. Es entsteht dabei neben geringen Mengen Furfurol bedeutend mehr und schneller CO_2 als vorher. Die gröſsere Menge CO_2 rührt nicht von einer nachträglichen Zers. der Lävulins. her. — Mit den Isomeren der Glucose, mit Lävulose, Galaktose und Maltose werden gleichfalls eingehendere Verss. angestellt und eingehend beschrieben. Bei sämtlichen Zuckerarten wurde eine reichliche Entw. von CO_2 konstatiert. Die Menge CO_2 erreichte bis $^1/_{20}$ des C-Gehalts der Glucose. Auch entsteht eine geringe Menge Fur-

furol. — Mit sehr konz. HCl geht analog den Resultaten mit Glucose auch bei anderen Zuckerarten fast der gesamte C in Humuss. über.

Die durch Kombination von mehreren Mol. Formaldehyd entstehenden Glucosen sind wenig beständige Systeme, woraus erklärt wird, daſs die Glucosen endothermisch sind. Infolgedessen erleiden die Kohlenhydrate leicht verschiedene, gleichzeitige Rkk., welche sich nach drei Hauptrichtungen erstrecken: 1. Die Glucosen polymerisieren sich unter Wärmeentw. So entstehen Glucosan und Humuss. 2. Unter der Einw. von verd. SS. entstehen Lävulins. und Ameisens. Die Bildung der letzteren scheint der Abtrennung des C des letzten der Formaldehydmoleküle, aus welchen die Glucosen entstehen, zu entsprechen. Diese Abspaltung ist von einer Desoxydation des Systems der fünf anderen Moleküle begleitet, ein Teil des O wird zur Bildung der Ameisens. benutzt. 3. Die Abtrennung des O, welches zur Bildung der Ameisens. verwendet wird, bewirkt die weitere Oxydation des letzten Mol. Formaldehyd zu CO_2. Die Tendenz dieses letzten Mol., sich unter Bildung von Ameisens. und CO_2 abzuspalten, ist bemerkenswert. Einer analogen Abtrennung muſs die Furfurolbildung zugeschrieben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 567—80. [19/10*.].) Hesse.

Geo. W. Rolfe u. **Geo. Defren**, *Analytische Untersuchungen der Stärkehydrolyse durch Säuren.* Die Verss. der Vff. sollten feststellen, ob eine bestimmte Beziehung zwischen der optischen Drehung u. dem Cu-Reduktionsvermögen der Prodd. der Stärkehydrolyse unter bestimmten Bedingungen bestehe, und weiterhin eruieren, ob bestimmte Gesetze bestehen, welche die drei Prodd. der Hydrolyse: Maltose, Dextrose und Dextrin, beeinflussen. Dabei sammelten Vff. Erfahrungen über die Geschwindigkeit der Hydrolyse, ferner über den Einfluſs der Kohlehydrate auf D. der Lsgg. und endlich über eine schnellere u. genauere Bestimmung des Cu-Reduktionsvermögens mittels Fehling'scher Lsg. (vgl. Defren, S. 1013). — Die Hydrolyse wurde in einem modifizierten Autoklaven vorgenommen, welcher gestattete, zu beliebiger Zeit während des Vers. Proben zur Unters. zu entnehmen. In der Regel wurden ca. 100 g guter Stärke mit 1 l W. und der hydrolysierenden S. gemischt u. in den Autoklaven gegeben. Proben von 50—75 ccm wurden in verschiedenen Stadien entnommen, sofort durch Schütteln mit Marmorpulver entsäuert und zwei Tropfen $^1/_{10}$-Normal-NaOH-Lsg. zugegeben. Die erkaltete Lsg. lieferte, ausgenommen bei sehr schwach invertierten Lsgg., absolut klare Filtrate; nur schwach invertierte Lsgg. muſsten mit $Al(OH)_3$ aufgekocht werden. In den Lsgg. wurde bestimmt: 1. $D^{15,5}$. — 2. $[\alpha]_D$ mittels des Halbschattenapp. von Schmidt u. Hänsch bei 20° im 200 mm-Rohr. — 3. Cu-Reduktionsvermögen mittels Fehling'scher Lsg. unter Überführung des Cu_2O in CuO im Gooch-Tiegel. Der Trockenrückstand wurde berechnet aus D. der Lsg. mit dem Faktor 0,003 86, welcher 1 g der gemischten Kohlehydrate in 100 ccm Lsg. entspricht. Der Faktor 386 ist praktisch derjenige, den Balling u. Brix für 10%ige Rohrzuckerlsgg. annehmen, und der sich auch bei Lsgg. von Stärkeprodd. nach eingehenden Verss. der Vff. als zutreffend erwiesen hat. — Es ergab sich das bemerkenswerte Resultat, daſs das Cu-Reduktionsvermögen des Gesamtprod. eine konstante Beziehung zu dem optischen Drehungsvermögen aufweist, auch wenn die Stärke unter stark wechselnden Bedingungen hydrolysiert wird. Bis zu einer Drehung bis ca. 90° lassen sich die Beziehungen von optischer Drehung u. Reduktionsvermögen beim Fortgang der Hydrolyse in einer Kurve wiedergeben, welcher die Gleichung zukommt:

$$x^2 + y^2 + 468\,x - 646\,y + 1580 = 0,$$

wobei als Abscissen die wechselnden Werte des Drehungsvermögens vom Amylodextrin (195°) bis zur Dextrose ($[\alpha]_{D\,386}$ = 53,5°) und als Ordinaten das Cu-Reduktionsvermögen (K_{386}.), wobei Dextrose = 100 gesetzt ist, in das Koordinatensystem eingetragen wurde. Über 90° Drehung hinaus wird die Beobachtung infolge der Färbung

und Zers. der Lsgg. unscharf, wahrscheinlich wirken auch Reversionsprodd. ... Ebenso bemerkenswert sind die Kurven, die man durch Eintragen der P... Maltose, Dextrin u. Dextrose als Ordinaten u. der optischen Drehung als Absz... in dasselbe Koordinatensystem erhält. Die Dextrinkurve fällt von 100% ... bis nahe zu dem der Dextrose entsprechenden Rotation von 53,5 herab, die Kurve ... die Maltose erreicht den Minimalprozentgehalt von 44,1 bei ca. 129°, entsprech... dem üblichen Konversionsgrade der Handelsglucose, fällt dann und verschwindet ... 53,5°, während die Dextrosekurve stetig zu 100% aufsteigt. Beim Maximalgehalt ... Maltose treten gleiche Mengen Dextrose und Dextrin auf. Vff. haben ... Kurven für die Prozentgehalte an Maltose, Dextrose und Dextrin in $^1/_{10}$°, für ... aufeinanderfolgenden Stadien der Hydrolyse durch SS. eine Tafel berechnet, für j... Grad Drehung von 195—53,5. Die Tafel gilt nur für den Faktor 386 und ... ihren Wert bei zers., hochkonvertierter Prodd.

Im Anschluſs an vorstehende Unterss. haben Vff. versucht, die Stärkeum... tungsprodd. im Handelsstärkezucker mittels des VENTZKE'schen Saccharometers ... bestimmen. Die Betriebskontrolle in den Stärkezuckerfabriken beschränkte sich ... her auf die J-Rk. Fertige Prodd. zeigen $[\alpha]_D$ = 128 bis $[\alpha]_D$ = 135°. Temperatur, Trübung und Beleuchtung beeinflussen die bei gehöriger Übung brauchbare J-Pr... empfindlich. Vff. haben eine Tabelle zur Bestimmung des Drehungsvermögens ... Lsgg. von 7,5—10° BRIX mittels Beobachtung durch das VENTZKI'sche Saccharometer berechnet, die den gewünschten Zweck schnell erfüllt.

Die Geschwindigkeit der Stärkehydrolyse durch SS. Die Stärkehydro... lyse ist einigermafsen verschieden von der Rohrzucker- und Salicinhydrolyse, ... Stärke bei gewöhnlicher Temperatur unl. in W. ist u. andererseits das U... prod. der Stärke mit sd. W., das Amylodextrin, etwas l. in k. W. ist u. mit st... Temperatur löslicher wird. Es mufste vorerst der Punkt festgelegt werden, wo ... Stärke gel. war. Stärke wandelt sich zunächst in Amylodextrin um, u. die Hy... lyse schreitet dann über die Stadien des Maltodextrins, Maltose zur Dextrose ... Dextrin kann als das eigentliche Prod. der Hydrolyse betrachtet werden, Maltose ... Dextrose als sekundäre Prodd. Da nun Vff. gezeigt haben, dafs in jedem St... der Umwandlung das spez. Drehungsvermögen irgend eines Umwandlungsprod. ... bestimmten chemischen Zus. entspricht, die aus den von Vff. berechneten Tafeln ... ersehen ist, so kann man als Anfangspunkt der Hydrolyse die Zeit annehmen, ... der Autoklav eine konstante Temperatur angenommen hat, was in 10 Min. erreicht ist, und alle folgenden Proben auf die erste beziehen. Es sind zwei Rkk. zu berück... sichtigen, zunächst die Hydrolyse von Dextrin zu Maltose. Wenn A_0 der Gehalt ... Dextrin am Anfangspunkt, A_0-x der verbleibende Gehalt nach einer Zeit t und ... die von den Hydrolysierungsbedingungen abhängige Konstante ist, so ergiebt sich:

$$\frac{dx}{dt} = c(A_0 - x),$$

daraus ergiebt sich beim Integrieren:

$$\log \frac{A_0}{A-x} = ct \text{ oder } \frac{1}{t} \log \frac{A_0}{A_0-x} = c,$$

d. h. die allgemeine Gleichung der ersten Phase der Rk. Die zweite Phase, ... Hydrolyse von Maltose zu Dextrose, ist eigenartig, insoweit dieselbe gleichzeitig ... der Zers. fortschreitet, bei der Maltose entsteht. Bei der Hydrolyse des Dextrins steigt der Maltosegehalt schnell zum Maximum von 44,1% bei einer Drehung ... 129°, fällt dann gradatim, während der Dextrosegehalt stetig ansteigt. Der Grad der Änderung des Maltosegehaltes ist genau nur durch eine komplizierte Gleichung ...

zudrücken, weshalb Vff. nur eine Annäherungsformel wählten, die von der exakten Differenzialgleichung:

$$\frac{dD}{dt} = c_2 M$$

abgeleitet ist. Diese besagt, daſs der Gehalt der in jedem Moment gebildeten Dextrose proportional dem vorhandenen Maltosegehalt ist, wenn man die Differenzialmengen durch endliche Differenzen ersetzt, welche bei Anwendung der Formel sehr klein angenommen werden müssen. Für M wird der mittlere Gehalt an Maltose während eines Beobachtungsintervalls eingesetzt. Sind M_1 und M_2 die Gehalte an Maltose zu den Zeiten t_1 und t_2 u. D_1 u. D_2 die entsprechenden Dextrosegehalte, c_2 endlich die Reaktionskonstante, so ist das Ergebnis der erwähnten Substitutionen:

$$D_2 - D_1 = c \frac{M_1 + M_2}{2} (t_2 - t_1)$$

$$\text{oder:} \quad \left(\frac{1}{t_2 - t_1}\right) \left(\frac{D_2 - D_1}{\frac{M_1 + M_2}{2}}\right) = c_2.$$

Verss. mit HCl, H_2SO_4, Oxals., H_2SO_3 und Essigs. in verschiedener Konz. und bei verschiedenen Temperaturen lehrten, daſs die Konstanten befriedigend sind, und daſs demnach die Rk. wie die Sucroseinversion dem Gesetz der Rkk. erster Ordnung folgt. Die Werte c_1 sind weit gleichmäſsiger, als die Werte c_2, da letztere nur approximativ sind. Abweichungen bei c_1 sind allein den Temperaturänderungen zuzuschreiben. In Fällen, wo t gröſser ist, und die Werte $[\alpha]_D$ abnehmen, sind die Werte für c_2 konstanter.

Die relativen Werte sind in drei Tafeln wiedergegeben. Tafel I. zeigt den Einfluſs verschiedener SS. auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse bei 135°, Tafel II. den Einfluſs der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse bei gleichem Säuregehalt und Tafel III. den Einfluſs wechselnder Säuremengen. Der Mittelwert der Konstanten ist in Kolumne II. gegeben, Kolumne III. zeigt den relativen Wert der Konstanten auf $^1/_{100}$ N.-HCl bei 135° = 100 bezogen, u. Kolumne IV. giebt die von Ostwald für Rohrzuckerinversion bestimmten Geschwindigkeitskonstanten durch die gleichen SS. in $^1/_2$ N.-Konz.

Tafel I.

	1.	2.	3.	4.
HCl	0,02 N.	0,02344	100	100
H_2SO_4	0,02 N.	0,0118	50,35	53,6
Oxalsäure	0,04 N.	0,00957	40,83	—
(Oxalsäure	0,02 N.)	(0,00479)	(20,42)	18,6
H_2SO_3	0,02 N.	0,00113	4,82	—
Essigsäure	0,5 N.	0,00499	21,29	—
(Essigsäure	0,02 N.)	0,00020	0,8	0,4

Tafel II.

	Konz.	Temp.	1.	2.
HCl	0,01 N.	121	0,00279	11,91
„	0,01 N.	134	0,0115	49,07
„	0,01 N.	145	0,0314	13,40
„	0,01 N.	153	0,0668	28,50

Tafel III.

	Konz.	2.	3.
HCl	0,04 N.	0,1413	602,9
„	0,02 N.	0,0678	289,3
„	0,01 N.	0,0314	134,0
„	0,005 N.	0,0155	66,13

Die entsprechenden Zahlen der Kolumnen 3 und 4 stimmen also gut überein. Der relative Einflufs verschiedener Säuren auf die Stärkehydrolyse, Rohrzucker- und Salicinhydrolyse, ist nahezu identisch; nur ist zu erwähnen, dafs die chemische Aktivität der HCl auf Stärke in stärkerem Mafse wächst als die Konzentration, verglichen mit Rohrzucker und Salicin,. während die. elektrische Leitfähigkeit langsamer ansteigt. Der Einflufs der Temperatur kann graphisch durch eine nahezu parabolische Kurve ausgedrückt werden. (J. Amer. Chem. Soc. **18.** 869—900. Okt. [3/7.] Boston. Mafs. Inst. of Technology.) Hefelmann.

W. P. Jorissen, *Langsame Oxydation von und Sauerstoffaktivierung durch Triäthylphosphin, Propionaldehyd und Benzaldehyd.* Wie schon früher berichtet worden ist (S. 421), nimmt *Triäthylphosphin* bei Abwesenheit von W. mehr Sauerstoff auf, als der Gleichung:

$$P(C_2H_5)_3 + O = OP(C_2H_5)_3$$

entspricht. Dies rührt wahrscheinlich davon her, dafs als Nebenprod. der Äthyläther $(C_2H_5)_2PO . OC_2H_5$ entstanden ist. oder dafs durch Verseifung dieser Verb. A. abgespalten und zu Aldehyd und Essigs. oxydiert wird. Bei Ggw. von W. erfolgt die Rk. nach obiger Gleichung. Ist aber indigoschwefelsaures Natron zugegen, so wird die doppelte Menge Sauerstoff aufgenommen, wovon die Hälfte zur Oxydation des Triäthylphosphins, die Hälfte zur Oxydation des Indigos verwendet wird. Bei der Oxydation von *Propionaldehyd* bei gewöhnlicher Temperatur wird genau so viel Sauerstoff aufgenommen, als zur Bildung von Propionsäure erforderlich ist. Dafs nur Propions. entsteht, wurde auch direkt durch Titration des Prod. nachgewiesen. Auch bei der langsamen Oxydation des Propionaldehyds wird Sauerstoff aktiviert, was durch die Oxydation von Ferro- zu Ferricyankalium bewiesen wird. Durch Messung des Sauerstoffverbrauchs bei Ggw. von indigoschwefelsaurem Natrium u. durch mafsanalytische Bestimmung der Menge des oxydierten Farbstoffs wird nachgewiesen, dafs auch hier ebensoviel Sauerstoff aktiviert als durch den sich oxydierenden Propionaldehyd verbraucht wird.

Die Oxydation des *Benzaldehyds* erfolgt sowohl im Dunkeln, wie im Lichte, u. in beiden Fällen wurde dieselbe Menge Sauerstoff verbraucht, die zur Überführung des Aldehyds in Benzoës. nötig ist. Auch bei dieser langsamen Oxydation wird in Ggw. oxydierbarer Stoffe Sauerstoff aktiviert, was qualitativ namentlich durch die Oxydation von Ferrocyankalium nachgewiesen wurde. Die quantitative Bestimmung des aktivierten Sauerstoffs erfolgte ebenso wie bei Triäthylphosphin und Propionaldehyd und ergab auch hier, dafs genau ebenso viel Sauerstoff aktiviert, als zur Oxydation des Aldehyds verbraucht wird. — E. Erlenmeyer (**94.** II. 363) hat gefunden, dafs ein Gemisch von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid u. Sand an der Luft in Benzoylsuperoxyd übergeht, und dafs daneben Ozon entsteht. Der Vf. bestimmte die Menge des bei dieser Rk. aufgenommenen Sauerstoffs und fand, dafs sie genau doppelt so grofs ist, als für die Umwandlung des Benzaldehyds in Benzoësäure erforderlich wäre. Daraus schliefst der Vf., dafs die Rk. in folgenden zwei Stufen verläuft:

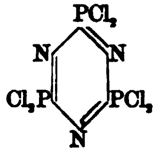
$$2C_6H_5COH + 2O_2 = 2C_6H_5CO_2H + 2O \text{ (aktiv)},$$
$$O_2 + 2C_6H_5CO_2H + 2O \text{ (aktiv)} = (C_6H_5CO)_2O_2 + H_2O + O_2.$$

Das Ozon mufs, wie aus den Versuchen des Vf. folgt, durch die Reaktionsprodd. gelöst sein, da die Volumvermehrung durch dessen Bildung nicht berücksichtigt ist. Der Vf. hält es auch für möglich, dafs der aktive Sauerstoff zuerst Essigsäureanhydrid zu Acetylsuperoxyd oxydiert, und dafs dieser Stoff sich teilweise mit Benzoës. zu Benzoylsuperoxyd umsetzt. Die Ggw. von Sand ist für das Zustandekommen der Rk. nicht notwendig; er beschleunigt dieselbe nur durch Vermehrung der Oberfläche. Bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid wird nur die zur Überführung des Benzaldehyds in Benzoës. nötige Menge Sauerstoff aufgenommen. Im diffusen Tageslicht erfolgt die Oxydation des Benzaldehyds bei Ggw. von Essigsäureanhydrid etwa 50-mal so schnell als bei voller Dunkelheit. Vom Propionaldehyd wird bei Ggw. von Essigsäureanhydrid 1,75-mal so viel Sauerstoff aufgenommen, als zur Überführung in Propions. nötig wäre.

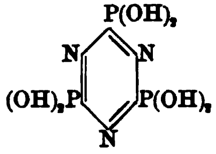
Der Vf. bespricht im Anschlufs an seine Versuche die Beobachtungen von Schönbein, von Moritz Traube und von dem Referenten (S. 905), aus welchen gleichfalls hervorgeht, dafs bei langsamen Oxydationen gleichviel Sauerstoff aktiviert, als für die eigentliche Oxydation verbraucht wird. Es ist dem Vf. wahrscheinlicher, dafs die von Moritz Traube und dem Referenten nachgewiesene Bildung von Calciumsuperoxyd nicht von primär entstandenem Wasserstoffsuperoxyd herrührt, sondern von direkter Oxydation des Ätzkalks durch aktivierten Sauerstoff. (Dafs Wasserstoffsuperoxyd und die ihm ähnlichen Superoxyde nicht durch eine Oxydationswirkung aktiven Sauerstoffs entsteht, ist von Moritz Traube auf das Überzeugendste nachgewiesen worden. Ref.) Der Vf. schliefst sich zur Erklärung der Beobachtungen der Annahme von van t'Hoff an, dafs bei den Oxydationen Sauerstoffionen auftreten, die dann durch sekundäre Rkk. Ozonbildung, Indigoentfärbung etc. verursachen. (Inauguraldissertation [holländisch]. Amsterdam 1896. Laborat. von van t'Hoff. L. van Nifterik Hz. Leyden 1896.) Bodländer.

H. N. Stokes, *Über Trimetaphosphimsäure und ihre Zersetzungsprodukte.* Der Vf. hat früher (**95**. I. 821. 1000) darauf hingewiesen, dafs aus Liebig's Phosphorchlornitrid, $P_3N_3Cl_6$, durch Schütteln der äth. Lsg. mit W. eine S., die *Trimetaphosphimsäure*, entsteht. Die Verb. wird in besserer Ausbeute erhalten, wenn man die äth. Lsg. mit einer wss. Lsg. von Natriumacetat schüttelt, wobei die freie Salzsäure, welche Zerss. herbeiführt, gebunden wird. Als Metaphosphimss. bezeichnet der Vf. SS., in denen Sauerstoffatome der Metaphosphors. durch Imidoreste vertreten werden.

I.



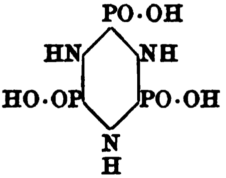
II.



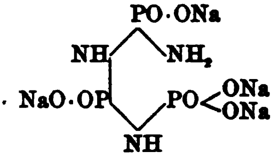
Die Trimetaphosphims. hat die empirische Formel $P_3N_3O_6H_6$. Es ist anzunehmen, dafs im Phosphorchlornitrid die Phosphoratome durch Stickstoffatome miteinander verbunden sind, da bei der Zers. reduzierende Phosphorverbb. oder Hydrazin entstehen müfsten, wenn Phosphor an Phosphor oder Stickstoff an Stickstoff gebunden wäre. Das Chlor mufs an Phosphor gebunden sein, weil, wenn es an Sauerstoff gebunden wäre, Hydroxylamin unter den Zersetzungsprodd. auftreten müfste. Dafs das Phosphorchlornitrid drei Atome Phosphor enthält, die daraus entstandene Trimetaphosphims. also sechs Atome Wasserstoff, geht aus der Bildung des Salzes $P_3N_3O_6H_3$

NaBa + $1^1/_2 H_2O$ hervor, während die Existenz des wasserfreien Silbersalzes $P_3N_3O_6Ag_6$ beweist, daſs die S. ein Derivat der Metaphosphors. und nicht einer höher hydrierten Phosphors. ist. Die einfachste Auffassung der Konstitution der S. ist die Annahme eines sechsgliedrigen Ringes in dem Phosphorchlornitrid, wie in Formel I., woraus bei Ersatz von Chlor durch Hydroxyl eine S. der Formel II. entstehen würde. Wegen der labilen Natur des Wasserstoffs in den stickstoffhaltigen Verbb., die aus Beobachtungen an vielen organischen Verbb. hervorgeht, ist ein Übergang der Säure in die tautomere Formel III. sehr wahrscheinlich. Eine S. von der Formel II. müſste Natriumsalze mit drei oder sechs Atomen Natrium geben. Es wurde aber nur ein Salz mit drei Natriumatomen erhalten u. auſserdem eines mit vier Atomen bei Ggw. eines groſsen Überschusses an Ätznatron. Letzteres Salz entsteht vielleicht aus der S. III. durch Ringsprengung und ist ein Salz einer Amidodiimidotriphosphors. von der Formel IV. Es ist nicht unwahrscheinlich, daſs die S. sowohl in der Form II.

III.

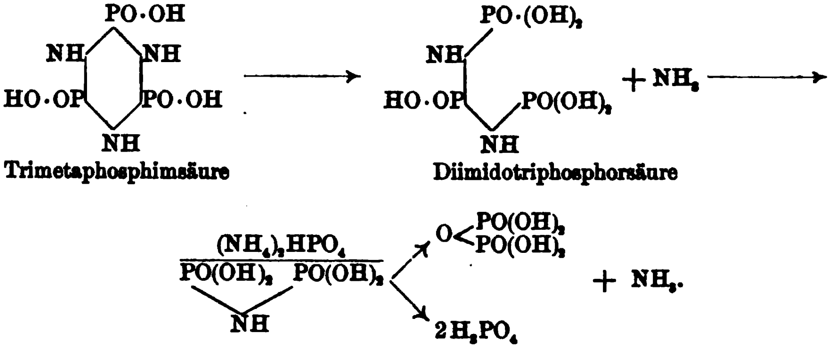


IV.



einer *Triphosphonitrilsäure*, als in der Form III. einer *Trimetaphosphimsäure* Salze bildet. Sie giebt nämlich ein weiſses, amorphes, in Ammoniumnitrat lösl. Silbersalz $P_3N_3O_6Ag_6$, und ein rotes, krystallinisches, in Ammoniumnitrat unl. Salz derselben Formel, welches leicht aus dem ersten entsteht. In dem farblosen Salze ist das Silber vielleicht nur an Sauerstoff gebunden, in dem roten zur Hälfte an Stickstoff.

Bei der Behandlung mit starken Mineralss. erleidet die Trimetaphosphims. Zers. In dem Zersetzungsprod. wurden, wenn die Zers. aufgehoben wurde, ehe die Endprodd. Orthophosphors. und Ammoniak ausschlieſslich vorhanden waren, folgende Verbb. nachgewiesen: Unveränderte Trimetaphosphims., $P_3N_3O_6H_6$, Diimidotriphosphors., $P_3N_2O_8H_7$, Imidodiphosphors., $P_2NO_6H_5$, Pyrophosphors., $P_2O_7H_4$, u. Orthophosphors., H_3PO_4. Nimmt man für die Trimetaphosphims. die Formel III. an, so verläuft die Zers. nach dem Schema:



Die Existenz der Diimidotriphosphors. beweist, daſs thatsächlich die Trimetaphosphims. die dreifache Formel $(PNO_2H_2)_3$ besitzt. Aus dem Natriumimidodiphosphat entstehen beim Erhitzen der mit Essigs. schwach angesäuerten Lsg. 15% Pyrophos-

phors. u. 85 % Orthophosphors. Da die Pyrophosphors. bei gleicher Behandlung nur in geringem Grade in Orthophosphors. verwandelt wird, kann sie nicht ein Zwischenprod. der Spaltung der Imidodiphorphors. sein. Vielmehr ist es wahrscheinlich, daſs beide SS. direkt aus der Imidodiphosphors. entstehen. Die Imidodiphosphorsäure, welche wahrscheinlich identisch mit der von GLADSTONE dargestellten *Azophosphorsäure* oder *Pyrophosphamsäure* ist, kann nicht die von GLADSTONE angenommene Formel $O<^{PO<^{NH_2}_{OH}}_{PO(OH)_2}$ besitzen, weil dann nur die Bildung der Pyrophosphors., nicht die der Orthophosphors. aus ihr verständlich wäre. Hat die Imidodiphosphors. die Formel $HN<^{PO(OH)_2}_{PO(OH)_2}$, so kann direkt aus ihr nur die Orthophosphors. entstehen. Vielleicht geht die Imidodiphosphors. wegen der gröſseren Verwandtschaft des Phosphors für Sauerstoff als für Stickstoff zum kleinen Teil intermediär in eine Säure $O<^{PO(OH)_2}_{PO(NH_2)OH}$ über, aus der dann Pyrophosphors. entsteht. Daſs die *Diimidotriphosphorsäure* die durch den Namen ausgedrückte Konstitution $PO(OH)_2.NH.PO(OH).NH.PO(OH)_2$ besitzt, geht daraus hervor, daſs sie neben einem sauren Silbersalz mit drei Atomen Silber auch ein Salz mit fünf Atomen Silber bildet. Beide Salze sind farblos, während nach der Analogie mit anderen, Phosphor u. Stickstoff enthaltenden Salzen zu erwarten wäre, daſs das Silbersalz gefärbt sei, wenn das Silber an Stickstoff gebunden wäre. Wäre die Säure ein Diamid einer Triphosphorsäure, $^{H_2N}_{HO}>PO.O.PO(OH).O.PO<^{NH_2}_{OH}$, so wären im Pentasilbersalz zwei Silberatome an Stickstoff gebunden. Eine Amidoimidodiphosphors., $^{NH_2}_{HO}>PO.NH.PO(OH)_2$, die als Zwischenprod. vor der Imidodiphosphors. hätte auftreten können, wurde nicht aufgefunden. — Alle Formeln betrachtet der Vf. nur als provisorisch. Eine ausschlieſsliche Bearbeitung des Gebietes behält er sich nicht vor.

Experimenteller Teil. Das Natriumsalz der Trimetaphosphimsäure wurde durch Zersetzung des Triphosphonitrilchlorids in äth. Lsg. mit wss. Natriumacetatlsg. dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert aus der wss. Lsg. das Salz $P_3N_3O_6H_3Na_3 + 4H_2O$ in rhombischen Prismen, welches bei 100° drei Moleküle W. verliert. Bei 20° lösen 100 Teile W. 18,3 Teile des Salzes. Aus der heiſsen Lsg. scheidet sich auf Zusatz von A. oder von Natriumacetat das wasserärmere Salz $P_3N_3O_6H_3Na_3 + H_2O$ in kleinen Nädelchen aus. Löst man das Natriumtrimetaphosphimat in Natronlauge und dampft ein, so scheidet sich das Tetranatriumsalz $P_3N_3O_7H_4Na_4 + H_2O$ in langen Nadeln aus. Wie oben ausgeführt wurde, ist das Salz wahrscheinlich von der Amidodiimidotriphosphorsäure abzuleiten. Es ist sehr unbeständig, wird schon im festen Zustande durch Kohlensäure zersetzt und durch mehrmalige Umkrystallisation aus verd. A. in freies Alkali und Natriumtrimetaphosphimat gespalten. Das Kaliumsalz der Trimetaphosphims. krystallisiert schlecht. Das Ammoniumsalz $P_3N_3O_6H_3(NH_4)_3 + H_2O$ bildet perlmutterglänzende Blättchen; auch bei Ggw. eines groſsen Überschusses an Ammoniak bildet sich niemals ein Tetraammoniumsalz. Durch ammoniakalische Magnesiamixtur wird kein Magnesiumsalz der Trimetaphosphims. gefällt, und dadurch läſst sich die S. von ihren Zersetzungsprodukten trennen. Die Bariumsalze der Trimetaphosphims. sind nicht charakteristisch; bei Ggw. von Chlornatrium gehen sie leicht in das fast unl. Bariumnatriumtrimetaphosphimat $P_3N_3O_6H_3NaBa + 1^1/_2H_2O$ über. Auf Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralen oder angesäuerten Lsg. des Natriumsalzes erhält man einen gut krystallierten Nd. des Trisilbertrimetaphosphimats $P_3N_3O_6H_3Ag_3$, welches in dicken, monoklinen Tafeln krystallisiert und in W. unl., in verd. Salpeters. wl. ist. Setzt man eine Lsg. des Tetranatriumsalzes zu Silbernitrat, so erhält man einen weiſsen

Nd. der Formel $P_3N_3O_6H_2Ag_4$. Durch W. wird der Nd. unter Gelbfärbung zersetzt, bleibt aber unzersetzt in verd. Silbernitratlsg. Salze mit sechs Atomen Silber $P_3N_3O_6Ag_6$ erhält man auf Zusatz einer Lsg. des Trinatriumsalzes zu einer ammoniakalischen Silbernitratlsg. Es entsteht dabei ein weißes, amorphes Salz, ein krystallinisches, rotes Salz und ein gelbes Salz, welches wahrscheinlich ein Gemisch aus den beiden ersten ist. Über die wahrscheinlichen Formeln der Silbersalze ist oben berichtet worden. Eisenchlorid ruft in Lsgg. von Natriumtrimetaphosphimat einen weißen Nd. hervor, der sich in einem Überschuß des Natriumsalzes löst und durch mehr Eisenchlorid wieder gefällt wird. Der Nd. ist in Ammoniak l., wobei wahrscheinlich Salze einer komplexen Ferritrimetaphosphims. entstehen. Die freie Trimetaphosphims. konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Erhitzt man Trimetaphosphims. mit Salpeters., so ist die Umwandlung in Ammoniak und Metaphosphors. in 10 Minuten beendet. Unterbricht man die Erhitzung aber früher, so sind in dem Zersetzungsprod. neben der Orthophosphors. Diimidotriphosphors., $P_3N_2O_8H_7$, Imidodiphosphors., $P_2NO_6H_5$, und Pyrophosphors. enthalten. Erhitzt man 7 Minuten, so ist alle Trimetaphosphims. zerstört. Man fällt durch Magnesiamixtur aus ammoniakalischer Lsg. Imidodiphosphors., Pyrophosphors. und Orthophosphors. Diimidotriphosphors. bleibt gelöst, wird aus dem Filtrat durch Salpeters. und Silbernitrat gefällt und in das Natriumsalz verwandelt. Die drei anderen SS. trennt man, indem man den Magnesiumnd. in Salpeters. löst, Ammoniak zusetzt, so lange sich ein permanenter Nd. bildet, und dann filtriert und Silbernitrat zusetzt, so lange der Nd. weiß ist. Derselbe besteht hauptsächlich aus Trisilberimidodiphosphat, welches in das Natriumsalz verwandelt wird.

Das Trinatriumdiimidotriphosphat, $P_3N_2O_8H_4N_3$, bildet wasserfreie, mikroskopische Täfelchen. Mit Silber giebt die *Diimidotriphosphorsäure* das Salz $P_3N_2O_8H_4Ag_3$, welches farblose monokline Krystalle bildet und in Wasser fast unl. ist. Fällt man das Trinatriumsalz aus ammoniakalischer Lsg. mit Silbernitrat, so erhält man das Pentasilberdiimidotriphosphat, $P_3N_2O_8H_2Ag_5$, welches im frischen Zustande farblos und amorph ist, aber bald krystallinisch und gelb wird. Beim Kochen mit Ammoniumnitrat wird es wieder weiß, während die gefärbten basischen Silbersalze der Trimetaphosphims. dabei orangerot werden. Es gelang nicht, die beiden anderen Wasserstoffatome der S. durch Silber zu ersetzen.

Die *Imidodiphosphorsäure* ist wahrscheinlich mit GLADSTONE's *Pyrophosphamsäure* identisch, und da sie in kalter, nicht zu saurer Lsg. ziemlich beständig ist, findet sie sich in den Zersetzungsprodd. der Trimetaphosphims. in nicht unbeträchtlicher Menge. Das Trinatriumsalz ist ll., hat alkalische Rk. und krystallisiert nicht. Das Trisilbersalz, $P_2NO_6H_2Ag_3$, ist farblos, krystallinisch und unl. Das Tetrasilbersalz tritt in weißer und gelber Modifikation auf. Erstere wird durch Waschen mit W. in letztere verwandelt. Das Magnesiumsalz ist in W. fast unl. Mit Eisenoxyd und Kupferoxyd giebt Imidodiphosphors. komplexe SS. Von der Pyrophosphors. läßt sich die Imidodiphosphors. durch Fällung des Natriumsalzes mit A. trennen. Durch Erhitzen mit Essigs. wird Imidodiphosphors. in viel Orthophosphors. und wenig Pyrophosphors. verwandelt. Erhitzt man Natriumtrimetaphosphimat 2—3 Stdn. mit 30%iger Essigs. und Magnesiumacetat, so entsteht ein Nd. von Magnesiumpyrophosphat und Magnesiumimidodiphosphat. (Amer. Chem. J. **18**. 629—63. Oktober. Washington.) BODLÄNDER.

Finck, *Phosphopalladiäther. Ammoniakderivate der Phosphopallado- u. Phosphopalladiäther.* Phosphopalladichlorid, $P_2Cl_6.PdCl_2$, absorbiert unter einer Glocke in Ggw. von absol. A. und gebranntem Kalk die Alkoholdämpfe unter Entw. von HCl, welcher vom Kalk absorbiert wird. Es entsteht eine fl. M., welche beim Aufbewahren über H_2SO_4 rote Krystalle, den *Phosphopalladiäthyläther*, $P_2(C_2H_5O)_6.PdCl_2$, unl. in

W., l. in A., liefert. — In entsprechender Weise wurde der *Phosphopalladimethyläther*, $P_2(CH_3O)_6.PdCl_2$, weifse, prismatische Nadeln, l. in A., Bzn. und Ä., erhalten. — *Ammoniakderivate des Phosphopalladoäthyl- und -methyläthers.* Beim Lösen von Phosphopalladoäthyläther in NH_3 entsteht eine farblose Fl., welche beim Verdampfen im Vakuum farblose Krystalle, l. in W. und A., giebt. Die Lsg. derselben Verb. in Bzn., welches mit NH_3-Gas gesättigt ist, giebt nach einiger Zeit eine zerfliefsliche, kryst. M., welche in A. und W. l. ist. Beide Verbb. zeigen die Zus. $P(C_2H_5O)_3.PdCl_2.2NH_3$. Mit dem entsprechenden Methyläther wird die Verb. $P(CH_3O)_3.PdCl_2.2NH_3$ erhalten. — Beim Sättigen einer alkoh. Lsg. des Phosphopalladoäthyläthers mit NH_3 entstehen Krystalle, welche in W. und A. l. sind. Die im Vakuum getrockneten Krystalle haben die Formel:

$$P(C_2H_5O)_3PdN_2H_4.2HCl + P(C_2H_5O)_3NH_3PdN_2H_4.2HCl.$$

Mit Phosphopalladomethyläther wird die Verb.:

$$P(CH_3O)_3Pd.N_2H_4.2HCl + P(CH_3O)_3.NH_3PdN_2H_4.2HCl$$

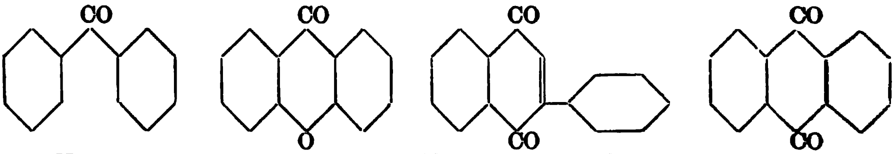
erhalten.

Ammoniakderivate des Phosphopalladiäthyl- und -methyläthers. Beim Lösen des Phosphopalladiäthyläthers in NH_3 und Verdampfen der Lösung im Vakuum erhält man weifse, zerfliefsliche Krystalle, l. in A., von der Zus. $P_2O.(C_2H_5O)_5Pd.NH_3.HCl$. Mit dem Methyläther entsteht die Verb. $P_2(CH_3O)_6.N_2H_4.2HCl$. — *Einwirkung von Ammoniakverbindungen auf Phosphopalladomethyl- u. -äthyläther.* Wird die alkoh. Lsg. des Phosphopalladoäthyläthers mit überschüssigem p-Toluidin versetzt und einige Zeit erhitzt, so entstehen bei der Konzentration u. beim Abkühlen Krystalle, welche nach der Entfernung des überschüssigen Toluidins mit HCl-haltigem W. und nach der Umkrystallisation aus sd. A. in weifsen Prismen von der Zus. $P(C_2H_5O)_3.C_7H_9NPdCl_2$ erhalten werden. Aus dem Methyläther wird die Verbindung $P(CH_3O)_3C_7H_9N.PdCl_2$ erhalten. — *Einwirkung von Pyridin auf Phosphopalladomethyl- und -äthyläther.* Eine alkoh. Lsg. dieser Äther giebt beim Behandeln mit Pyridin die Verbb. $P(C_2H_5O)_3C_5H_5N.PdCl_2$ und $P(CH_3O)_3.C_5H_5N.PdCl_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 603—4. [19/10.*].) Hesse.

C. Loring Jackson und **W. R. Lamar**, *Über gewisse Derivate der Trichlordinitrobenzole.* Das Verhalten des Trichlordinitrobenzols wurde untersucht, um dasselbe mit dem des Tribromdinitrobenzols zu vergleichen. Die beiden Verbb. zeigen sich nur in gewissen Rkk. analog und zeigen in anderen merkliche Unterschiede. Trichloranilin wurde nach der von Victor Meyer u. Sudborough (**95**. I. 32) angegebenen Methode dargestellt, durch Behandlung mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung in Trichlorbenzol verwandelt und nitriert. Das Trichlordinitrobenzol hat F. 129,5°. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht ebenso wie aus Tribromdinitrobenzol Trianilidodinitrobenzol, F. 179°. Ebenso wie im Tribromdinitrobenzol bei Behandlung mit Natriumäthylat in der Kälte zwei Atome Brom durch Äthoxylgruppen ersetzt werden, entsteht auch aus dem Trichlordinitrobenzol bei gleicher Behandlung *Chlordinitroresorcindiäthyläther*, $C_6HCl(OC_2H_5)_2(NO_2)_2$, F. 160°. Während aber aus der entsprechenden Bromverb. durch Erhitzen mit Natriumäthylat das dritte Bromatom verdrängt und durch Wasserstoff ersetzt wird, wobei der Dinitroresorcindiäthyläther, F. 133°, entsteht, wird unter den gleichen Bedingungen der Chlordinitroresorcindiäthyläther in ein Gemisch von *Dinitrophloroglucintriäthyläther*, $C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_3$, F. 104—105°, und *Dinitrophloroglucindiäthyläther*, $C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_2OH$, F. 166°, verwandelt. Letztere Verb. krystallisiert in gelblichweifsen Nadeln u. fängt bei 135° an zu sublimieren. Ihre Natriumverb. bildet flache, orangebraune Prismen der Formel $C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_2ONa + H_2O$ und l. sich in W. mit dunkelorangeroter Farbe und neutraler Rk.

Bei der Einw. von Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol wird ein Bromatom durch das Malonsäureesterradikal u. das andere durch Wasserstoff ersetzt, wobei Bromdinitrophenylmalonsäureester, $C_6H_2Br(NO_2)_2CH(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht. Bei der Einw. des Natriummalonsäureesters auf Trichlordinitrobenzol wird nur ein Chloratom angegriffen und durch den Malonsäureester ersetzt, wobei *Dichlordinitrophenylmalonsäureester*, $C_6H(NO_2)_2Cl_2CH(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht, dicke, farbl. Tafeln, F. 101°. Die Verb. zeigt viele Ähnlichkeiten mit dem Bromdinitrophenylmalonsäureester. Beide Verbb. geben rote Natriumsalze und werden durch die Einw. von Salpeters. in Nitrite verwandelt. Das *Nitrit des Dichlordinitrophenylmalonsäureesters*, $C_6HCl_2(NO_2)_2CNO_2(CO_2C_2H_5)_2$, bildet farblose Krystalle von unbestimmtem F., da es zum Teil bei 87—89°, zum Teil bei 94—95°, wahrscheinlich unter Zers., schmilzt. Durch Kochen mit Schwefels., D. 1,44, werden beide substituierte Malonsäureester verseift unter Bildung der entsprechenden Phenylessigsäuren. Die *Dichlordinitrophenylessigsäure*, $C_6HCl_2(NO_2)_2CH_2.CO_2H$, F. 140°, bildet gelblichweiße Nadeln. Während die Bromdinitrophenylessigs. so leicht zersetzlich ist, daß sie schon durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus A. vollständig unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Bromdinitrotoluol verwandelt und auch durch h. W. zers. wird, kann die Dichlordinitrophenylessigs. aus h. W. ohne Zers. umkrystallisiert werden. Nur bei mehrstündigem Kochen mit A. wird die Dichlordinitrophenylessigsäure verändert. Es entsteht aber hierbei nicht Dichlordinitrotoluol, sondern der *Äthyläther der Dichlordinitrophenylessigsäure*, $C_6HCl_2(NO_2)_2CH_2CO_2C_2H_5$, farblose Nadeln, F. 67—68°. Es liegt hier einer der seltenen Fälle vor, daß die Esterbildung aus S. und A. ohne Einw. einer Minerals. zu stande kommt. V. Meyer (**96**. I. 429) und Goldschmidt (**96**. I. 412) haben gezeigt, daß auch Phenylessigester selbst äußerst leicht esterifiziert wird. Dichlordinitrodiphenylessigs. wird durch Alkalien karmoisinrot gefärbt; die Färbung verblaßt aber nach wenigen Sekunden, und es entsteht ein farbloses Salz der Säure. Bromdinitrophenylessigs. wird durch Alkalien grün gefärbt. Die Vff. glauben, daß die Färbungen von ähnlichen Verbb. herrühren, wie die, welche bei der Einw. von Natriumalkoholat oder Ätznatron auf Trinitrobenzol entstehen. (Amer. Chem. J. **18**. 664—85. Oktober. Harvard College.) Bodländer.

A. G. Perkin, *Säureverbindungen von natürlichen gelben Farbstoffen. II. Teil.* (Vgl. **95**. II. 406.) Die natürlichen gelben Farbstoffe gehören, soweit ihre Konstitution erkannt ist, im wesentlichen drei Klassen von Verbb. an: Ketonen, Xanthonen u. phenylierten Pheno-γ-pyronen. Nahe verwandt mit diesen Reihen sind die Verbb. der Anthrachinonreihe:



Ketone Xanthone Phenyl. Pheno-γ-phenone Anthrachinon

Von den Verbb., welche die Rk. mit SS. geben, gehören Quercetin und Fisetin zur dritten Gruppe, für Morin ist es nach Perkin u. Bablich zweifelhaft, ob dasselbe auch zu dieser Reihe zu zählen ist. Vf. hat nun eine Reihe von Verbb. aus den obigen Klassen bezüglich ihres Verhaltens gegen SS. studiert:

Ketongruppe. Aus dieser Klasse wurden Alizaringelb A, $C_6H_5CO.C_6H_2.(OH)_3$, und Alizaringelb C, $C_6H_2(OH)_3CO.CH_3$, geprüft, aber es wurden keine Säureverbb. erhalten. Früher (l. c.) wurde nachgewiesen, daß Maclurin sich nicht mit SS. verbindet. Die Ketonfarbstoffe scheinen also diese Rk. nicht zu zeigen. — Ebenso geben Catechin, Kinoïn (aus Malabar Kino) und Cyanmaclurin keine Verbb. mit SS. Die

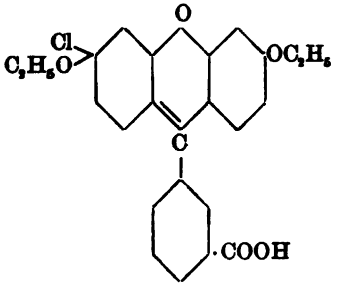
Konstitution dieser Verbb. ist nicht bekannt, sie zeigen aber einige Rkk., welche denen der Ketongruppe ähnlich sind.

Xanthongruppe. Untersucht wurden Gentisin, Datiscetin und Euxanthon, Säureverbb. wurden nicht erhalten. — Mit verschiedenen Verbb. der Anthrachinongruppe wurden negative Resultate erhalten. Die Verb. von Purpurxanthin mit Essigs. (PLATH, 1877) scheint nur ein Fall einer Krystallisation mit Krystallessigs. zu sein. Ein ähnliches Prod. wurde früher (**95**. II. 50) mit Rhamnazin erhalten.

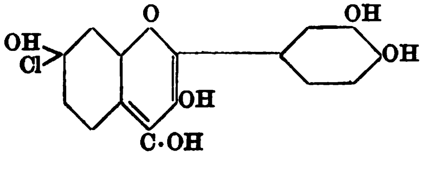
Quercetingruppe. Eine Reihe von Verbb. dieser Gruppe wurde früher (**95**. II. 406) untersucht. Seitdem wurden nach dieser Richtung hin Luteolin (**96**. I. 813) u. Myricetin (S. 741) studiert. Vf. stellt in einer Tabelle die mit diesen Farbstoffen erhaltenen Säureverbb. zusammen (vgl. **95**. II. 406) u. teilt dann die Ergebnisse der Analysen von Quercetinchlorhydrat', $C_{15}H_{10}O_7.HCl$, Morinjodhydrat, $C_{15}H_{10}O_7.HJ$, u. Luteolinjodhydrat, $C_{15}H_{10}O_6.HJ$, mit. — Der von FRIEDLÄNDER und RÜDT (**96**. I. 1105) erhaltene Farbstoff, das erste künstliche Glied der Quercetinreihe, giebt mit Mineralss. Salze. Er verhält sich also den obigen Quercetinverbb. analog. — Das Chrysin giebt dagegen merkwürdigerweise keine Säureverbb. Von Substitutionsprodd. dieser Farbstoffe wurden Quercetintetramethylester, Dibromquercetin und Tetrabrommorin studiert. Die erstere Verb. giebt mit H_2SO_4 eine unbeständige, in orangeroten Nadeln krystallisierende Verb., mit HBr u. HCl nicht (vgl. Rhamnetin = Quercetinmonomethylester: **95**. II. 406). Mit Dibromquercetin und Tetrabrommorin konnten Säureverbb. nicht gewonnen werden. — Bei der Behandlung von Quercetinsulfat mit Essigsäureanhydrid (vergl. **95**. II. 406) wurde Acetylquercetin, F. 189—191°, gewonnen.

Theoretische Betrachtungen. Aus der vorstehenden Unters. ergiebt sich also, daſs die Verbb. der Keton- u. Anthrachinonreihe mit Mineralss. keine Verbb. eingehen, und daſs die bisher untersuchten Glieder der Xanthonreihe gleichfalls diese Rk. nicht zeigen. Dagegen geben alle Glieder der Quercetingruppe, mit Ausnahme von Chrysin, Säureverbindungen. Die Eigenschaft, sich mit Mineralss. zu verbinden, zeigen Hämateïn, Brasileïn und Resaceteïn (NENCKI und SIEBER, **81**. 331). Auſserdem hat BAEYER (1876) mit Fluoresceïn und FISCHER (1876) mit Orcinphtaleïn ein Chlorhydrat dargestellt. NIETZKI u. SCHRÖTER (**95**. I. 483) beschreiben ein Chlorhydrat des Fluoresceïndiäthyläthers, welchem sie die Konstitution I. zuschreiben. Vf. schlieſst daraus, daſs dem Fisetinchlorhydrat z. B. entweder Formel II. oder III. zu-

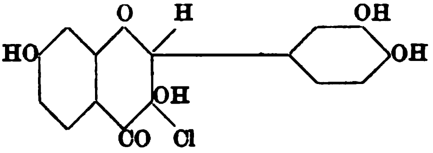
I.



II.

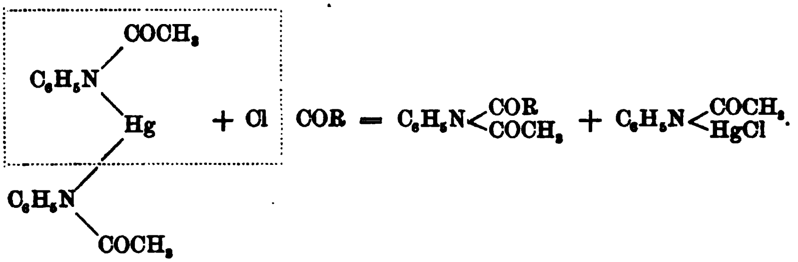


III.



komme, und erwägt eingehender die Gründe, welche für die eine oder die andere Formel zu sprechen scheinen. Die definitive Entscheidung darüber, ob alle Verbb. der Xanthonreihe mit SS. reagieren, kann erst durch weitere Unters. verschiedenartig konstituierter Verbb. dieser Reihe gefällt werden. Sollten dadurch die obigen Resultate bestätigt werden, so kann die Eigenschaft, Säureverbb. zu bilden, benutzt werden, um die Verbb. der Quercetinreihe von anderen natürlichen gelben Farbstoffen zu unterscheiden. (J. Chem. Soc. London **69**. 1439—47. Okt. Clothworkers' Research Laboratory. Dyeing Department. Yorkshire College.) HESSE.

H. L. Wheeler, *Über Diacidanilide.* WHEELER und BOLTWOOD (S. 31) und WHEELER und MAC FARLAND (S. 352) haben durch die Einw. von Benzoylchlorid auf die Silber- oder Quecksilbersalze von Formanilid u. Acetanilid gemischte Säureanilide, z. B. $C_6H_5N{<}^{CHO}_{COC_6H_5}$, erhalten. Dieselbe Rk. läfst sich auch mit aliphatischen Säurechloriden ausführen. Silberformanilid oder Merkuriacetanilid werden in trockenem Ä. oder Bzl. suspendiert, und 1 Mol. des Säurechlorids wird zugesetzt; die Anwendung von nur 1 Mol. des Säurechlorids ist bei Anwendung der Merkuriverbb. vorteilhaft, weil dabei die Bildung von Merkurichlorid vermieden wird, u. die Rk. hauptsächlich nach dem Schema verläuft:



Die Rk. beginnt sofort unter Wärmeentwicklung und ist bei Anwendung der niedrigeren Säurechloride in wenigen Minuten beendet. Man filtriert vom Chlorsilber oder der Merkuriverb., schüttelt mit Wasser und erhält die Diacidanilide nach Verdampfung des Lösungsmittels als Öle, die zuweilen krystallinisch erstarren. — Bei der Einw. von Alkalien wird immer das niedrigere Säureradikal abgespalten, und es entsteht das Anilid der höheren Säure:

$$C_6H_5N{<}^{CHO}_{COOH_3} + NaOH = C_6H_5N{<}^{H}_{COCH_3} + NaHCO_2.$$

Hierdurch wird bewiesen, dafs die gemischten Diacidanilide Stickstoffderivate sind, und es ist wahrscheinlich, dafs dasselbe auch für die einfachen Diacidanilide gilt, da Diacetanilid auf gleiche Weise entsteht.

Diacetanilid, $C_6H_5N(COCH_3)_2$, ist ein farbloses Öl vom K_{16}. 150°, welches zu Krystallen, F. 37°, erstarrt und beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge Acetanilid giebt. *Formylacetanilid*, $C_6H_5N(CHO)(COCH_3)$, hat F. 56° und giebt mit Natronlauge Acetanilid, F. 114°. *Formylpropionanilid* ist ein Öl, das nicht erstarrt u. bei der Dest. unter Bildung von Propionanilid, K_{20}. 183°, sich zers. *Formylnormalbutyranilid* destilliert unter 20 mm bei 164—185°, und das Destillat ist ein Gemisch des Diacidanilids mit Butyranilid. *Formylstearanilid* bildet farblose Krystalle, F. 61°, ist sll. in Bzl., Chlf., Lg. und CS_2, ll. in Ä., wl. in k. A. Bei der Erhitzung spaltet es sich in Benzonitril und Stearinsäure. Durch alkoh. Kalilauge wird Stearanilid, F. 93—94°, abgespalten. *Acetylpropionanilid* ist ein farbloses Öl, K. 159—160°, und giebt bei Erwärmung mit verd. Natronlauge Propionanilid, F. 105°. *Acetylnormal-*

butyranilid ist ein Öl vom K_{18}. 163° und giebt mit alkoh. Kali Butyranilid, F. 90 bis 92°. *Acetylisovaleranilid* hat K_{18}. 164—165° und giebt mit alkoh. Kalilauge Isovaleranilid, F. 115°. *Acetylpalmitanilid* scheidet sich aus Ä. in farbloser Krystallmasse, F. 60—61°, aus und giebt mit alkoh. Kalilauge Palmitanilid, F. 90—91°.

Es konnte angenommen werden, daſs die Silber- und Merkurisalze der Amide mit Säurechloriden analog reagieren würden, wie die Salze der Anilide. Indessen tritt bei der Einwirkung der Säurechloride auf die Salze des Benzamids hauptsächlich Benzonitril auf, indem die Rk. vielleicht nach dem Schema verläuft:

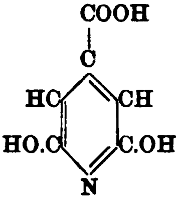
$$C_6H_5C{<}^{N}_{OAg} + ClCOCH_3 = C_6H_5C{<}^{N}_{O.COCH_3} + AgCl,$$

$$C_6H_5C{<}^{N\;H}_{OCOCH_3} = C_6H_5CN + HOCOCH_3.$$

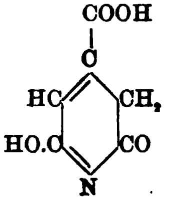
Entweder ist die Struktur der Salze des Benzamids eine andere, als die der Salze der Anilide, oder der Mechanismus der Rk. ist in beiden Fällen verschieden. (Amer. Chem. J. **18**. 695—702. Oktober. New-Haven.) BODLÄNDER.

William James Sell, *Studien über Citrazinsäure. IV. Teil* (vgl. **94**. I. 201; II. 783). Die Rk. von TIEMANN und REIMER zur Einführung der Aldehydgruppe scheint bis jetzt noch nicht auf Pyridinderivate angewandt worden zu sein. Vf. hat daher die Citrazins., welcher von HOFMANN und BEHRMANN (1884) die Formel I. zugeschrieben wird, welche aber auch, wie früher (l. c.) gezeigt wurde, in der tautomeren Form II. reagieren kann, dieser Rk. unterworfen. Es liegt die Möglichkeit

I.

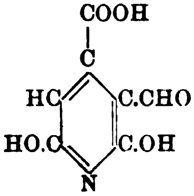


II.

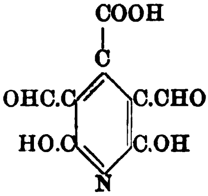


vor, daſs ein oder zwei Aldehydgruppen in das Mol. eintreten können unter Bildung von Verbb. der Formel III. und IV. Es wurden bei den folgenden Versuchen das Natriumsalz des Monoaldehyds in einer Ausbeute von 60% der angewandten Citrazins. erhalten, aus welchem die Monoaldehyds., deren Oxim und Phenylhydrazinsalz des Hydrazons gewonnen wurden.

III.



IV.



Experimenteller Teil. *Natriumsalz des Monoaldehyds.* 25 g Citrazinsäure, 200 g Soda und 125 g Chlf. werden 6 Stdn. am Rückfluſskühler erhitzt, bis die Farbe gelbbraun geworden ist. Mit CO_2 wird aus dem Filtrat das Dinatriumsalz des Monoaldehyds, $C_7H_3NO_5Na_2.2H_2O$, gefällt. Während das Salz aus warmer wss. Lsg. mit

2 Mol. H_2O krystallisiert, enthält das aus der gesättigten, k., wss. Lsg. durch Abkühlen erhaltene Salz 5 Moleküle Krystallwasser. — Die *Monoaldehydcitrazinsäure*, $C_7H_5NO_5$, aus dem Na-Salz mit HCl gewonnen, krystallisiert in schwach gelben Nadeln, welche bei 130—140° Krystallwasser verlieren, bei höherer Temperatur purpurrot werden, schliefslich verkohlen, ohne zu schm., und zll. in k. W., ll. in h. W., A., Ä. und Aceton sind. Die Verb. zeigt nicht die SCHIFF'sche Rk. und reduziert nicht FEHLING'sche Lsg. — Oxim, in verschiedener Weise dargestellt, ist ein gelber Nd., welcher aus feinen Nadeln besteht, enthält 1 Mol. H_2O. — Phenylhydrazinsalz des Hydrazons, $C_{19}H_{19}N_5O_4$, entsteht beim Ansäuern der wss. Lsg. des Na-Salzes mit Eg. u. Versetzen mit einer Lsg. von essigsaurem Phenylhydrazin, gelbe Nadeln (aus Methylalkohol), ll. in h. W. Als Nebenprod. wurde eine swl. S. von der empirischen Zus. $C_4H_3NO_2$, welche aber ein höheres Molekulargewicht besitzt, isoliert. (J. Chem. Soc. London **69**. 1447—51. Oktober. Cambridge. Univ.-Lab.) HESSE.

Henry E. Armstrong, *Studien über die Terpene und verwandte Verbindungen. Mitteilung über Ketopinsäure, ein Oxydationsprodukt des festen Chlorhydrats aus Pinen (Chlorocamphydren).* Trotz seiner glatten Bildung aus Pinen ist es fraglich, ob das Chlorhydrat, der sogen. künstliche Campher, ein Pinen- oder Camphenderivat ist. Wegen ihrer Beziehungen zu dem campherartigen KW-stoff $C_{10}H_{18}$ schlägt Vf. für die Verb. den vorläufigen Namen Chlorocamphydren vor. Unter Wiederholung seiner früheren Mitteilungen (**96**. I. 923. 894) schliefst Vf., dafs das aus Pinen dargestellte Chlorhydrat vielleicht eher als das Dibromid u. Nitrosochlorid als ein direktes Pinenderivat betrachtet werden kann, obwohl die letzteren Verbb. allein anscheinend in Pinen zurückverwandelt werden können. — Vor einigen Jahren schon hat Vf. das Chlorocamphydren mit verd. HNO_3 oxydiert. Die von FORSTER im Laboratorium des Vf.'s gemachte Beobachtung, dafs Dibromcampher vorteilhaft mit sehr konz. HNO_3 oxydiert wird, veranlafsten ihn, diese Oxydationsversuche auf das Chlorocamphydren auszudehnen, und es gelang ihm, gemeinsam mit **Gilles** und **Renwick** eine Ketons., die *Ketopinsäure*, darzustellen.

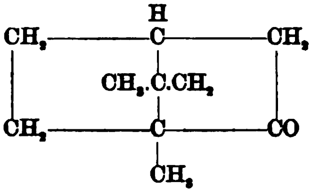
Bei der Oxydation darf die Temperatur nicht unter 17° fallen und über 30—40° steigen. Es ist vorteilhaft, 1 Tl. des Chlorhydrats zu 5 Tln. S. zu geben, und zwar so, dafs die Temperatur möglichst bei ca. 20° bleibt. Die Trennung der S. erfolgt durch Überführen in das swl. Ca-Salz und Versetzen desselben mit der theoretischen Menge Oxals. Die in einer Ausbeute von 10—15°/₀ erhaltene *Ketopinsäure*, $C_{10}H_{14}O_3$, krystall. in farbl. Platten, F. 234°, wl. in W. u. PAe., ll. in A., Bzl., Chlf., Ä. u. Essigäther, ist auch bei Anwendung von stark drehendem Chlorhydrat als Ausgangsmaterial optischinaktiv. — Methylester, F. 28°, ll. in den gewöhnl. Lösungsmitteln. — Ba-Salz und Ca-Salz sind wl. in W. und unl. in A., krystallisieren aus ihren wss. Lsgg. in weifsen Nadeln. — *Phenylhydrazon der Ketopinsäure*, F. 146°. l. in Sodalsg. — Oxim, F. 216°, fast unl. in W. und PAe., ll. in A., Chlf., Eg. und Essigäther. — Brom ist ohne Einw. auf die S. — Die Unters. dieser S. wird fortgesetzt. (J. Chem. Soc. London **69**. 1397—1402. Oktober. Chemical Department. Central Technical College. City and Guilds of London Institute.) HESSE.

W. A. Noyes, *Camphersäure.* Vierte Mitteilung (vergl. **95**. I. 1028; II. 299). Der Vf. hat in seiner letzten Mitteilung Gründe dafür vorgebracht, dafs Campbers. ein Derivat der Bernsteins. und nicht der Glutars. ist, und dies spricht gegen die Camphersäureformel I. von BREDT, aber ebenso gegen die Formel II. von TIEMANN.

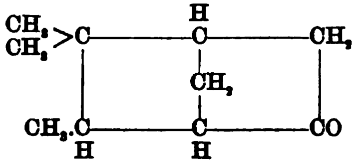
Da die *dihydrohydroxycampholytische Säure* nach ihrem Verhalten gegen BECKMANN's Chromsäuremischung ein tertiäres Hydroxyl enthält, mufs auch das Hydroxyl der *Aminolauronsäure* tertiär sein, während das Hydroxyd der dihydroaminocampholytischen S. sekundär ist. Dafs dieser Unterschied besteht, geht aus der Geschwin-

digkeit der Esterifikation beider SS. hervor. Von der dihydroaminocampholytischen S. wird mehr als zehnmal soviel esterifiziert, als bei gleicher Behandlung der Aminolauronsäure. Da nach TIEMANN's Formel die Esterifikationsgeschwindigkeit beider SS. gleich sein müfste, ergiebt sich hieraus die Unhaltbarkeit von TIEMANN's Formel, während das Resultat mit der Formel von BREDT übereinstimmt.

I.



II.



Bei Behandlung des Sulfats des Aminolauronsäureesters mit Natriumnitrit entsteht neben dem Äthylester der γ-Lauronols. (allocampholytische Säure von WALKER der Äthylester der *Hydroxylauronsäure*. Die beiden SS. können nach der Verseifung der Ä. durch Dest. mit Wasserdampf getrennt werden, wobei die γ-Lauronols. vollständig entfernt wird, während die *Hydroxylauronsäure* nicht flüchtig ist. Die S. $C_8H_{14}<^{CO_2H}_{OH}$ ist eine hygroskopische, zähe Flüssigkeit und bildet ein Kupfersalz $\left(C_8H_{14}<^{CO_2}_{OH}\right)_2Cu + H_2O$. Dafs die Hydroxylgruppe dieser S. sich in β-Stellung zum Carboxyl befindet, geht daraus hervor, dafs sie durch das Chromsäuregemisch schnell angegriffen wird; die dabei entstandene β-Ketons. zersetzt sich schnell und konnte nicht isoliert werden. Dihydrohydroxycampholytische S. wird in der Kälte durch das Chromsäuregemisch nicht angegriffen. *Ciscampholytische Säure* hat K. 255 bis 256°, *cis-trans-campholytische Säure* hat K. 240—243°. Durch Reduktion von Ciscampholytischer S. in amylalkoh. Lsg. mit Natrium entsteht *dihydro-cis-campholytische Säure*, K. 244°, D^{20}. 0,9833; die Säure wird durch eine k. Lsg. von Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Ihr Amid, $C_8H_{15}CONH_2$, hat F. 161°. Bei Behandlung der S. mit Phosphorpentachlorid u. Brom entsteht die *α-bromdihydro-cis-campholytische Säure*, F. 129—130°, die bei Behandlung mit alkoh. Kalilauge in cis-campholytische Säure verwandelt wird. Daraus geht hervor, dafs die Doppelbindung der cis-campholytischen Säure sich in der α-β-Stellung befindet, und dafs die beiden campholytischen Säuren stereoisomer sind.

Wenn ARMSTRONG's Formel, wonach die cis-campholytische S. *Δ^1-Tetrahydroxylylsäure* ist, richtig ist, müfsten bei der Reduktion von Xylyls. vier stereoisomere SS. entstehen, aus denen vier α-Bromhexahydroxylss. gebildet werden müfsten, von denen zwei bei Behandlung mit alkoh. Kali cis-campholytische Säure, zwei andere cis-trans-campholytische S. oder eine Δ^6-Tetrahydroxylyls. geben müfsten. Bei der Reduktion von Xylyls. durch Natrium und Amylalkohol entsteht Hexahydroxylyls., F. 60°; deren α-Bromderivat giebt bei Behandlung mit alkoh. Kali weder cis-trans-campholytische Säure, noch cis-campholytische S., sondern nur eine kleine Menge einer bei 100° schm. S. Es mufs bei der Reduktion Δ^1-Tetrahydroxylyls. entstanden sein, und es geht hieraus hervor, dafs cis-campholytische Säure nicht die Δ^1-Tetrahydroxylyls. ist, dafs also ARMSTRONG's Campherformel falsch ist. (Amer. Chem. J. **18**. 685—92. Oktober; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2326—28. 19/8. [26/10.*] Terre Haute U. St. Rose Polytechnic. Inst.) BODLÄNDER.

E. B. Harris, *Derivate der dihydro-cis-campholytischen S.* Wird das von NOYES (vorstehendes Referat) beschriebene Amid der dihydro-cis-campholytischen S. in alk. Lsg.

mit Kaliumhypobromit behandelt, so entsteht ein Amin $C_8H_{15}NH_2$. Dessen Chlorid krystallisiert in Nadeln und zers. sich bei 239°, das Chloroplatinat bildet hellorangefarbene Nadeln. Die freie Base ist eine farblose, bewegliche Fl. von charakteristischem, fischartigem Geruch, ist wl. in W., ll. in A. und Ä., hat K. 156,5° und D^{20}. 0,8431. Bei der Behandlung des Sulfats in schwach alk. Lsg. mit Natriumnitrit entsteht ein grüngelbes Öl von Terpentingeruch, aus welchem bei der Dest. mit Wasserdampf zuerst ein helles, flüchtiges Öl, K. 122°, übergeht, welches wahrscheinlich ein KW-stoff C_8H_{14} ist. Bei der Destillation scheidet sich im Kühlrohr eine weifse, krystallinische Masse vom F. 59° in geringer Menge aus. Die nicht analysierte Verb. ist l. in Ä., unl. in W., wird durch Permanganat nicht angegriffen und ist kein Keton, da sie mit Phenylhydrazin kein Hydrazon giebt. Der weniger flüchtige Bestandteil des grüngelben Öls ist wahrscheinlich ein Alkohol $C_8H_{15}OH$. Durch das BECKMANN'sche Chromsäuregemisch wurde er oxydiert, und das Oxydationsprod. giebt ein krystallinisches, bei 112—113° schm. Oxim, das nicht analysiert werden konnte. Vf. hält das Oxim für identisch mit dem Oxim von KIPPING's Dimethyl-1,3-cyklohexenon-2, welches nach KIPPING bei 114—115° schm. Indessen glaubt Vf., dafs KIPPING's Keton oder dessen Oxim ein Gemisch stereoisomerer Modifikationen ist, da sein F. je nach der Darst. verschieden ausfällt und nach ZELINSKY (95. I. 1113) bei 104—105° liegt, während Vf. ein Prod. von F. 120—122° erhielt. Vf. beabsichtigt, die Synthese von Δ'-Tetrahydro-1,2,3-xylylsäure auszuführen, da dieselbe wahrscheinlich gleiche Struktur wie campholytische S. besitzt. (Amer. Chem. J. 18. 692—94. Oktober. Terre Haute. Illinois.) BODLÄNDER.

Duyk, *Über ätherische Öle, in chemischer und industrieller Beziehung.* (Forts. von S. 795.) *Campheröl* hat verschiedene Zus. und soll nach Unterss. von YOSHIDA in Tokio neben geringeren Mengen von Campher und Terpenen ca. 50% „*Camphorogenol*", $C_{10}H_{15}OH_2O$, farblose, campherartig riechende Fl., D^{20}. 0,9794, enthalten, welche mit verd. HNO_3 teilweise in Campher umgewandelt wird. Das Öl wird zur Darst. von Firnissen etc. und zum Verfälschen anderer äth. Öle verwendet. [Das „Camphorogenol", falls es überhaupt existiert, mufs von YOSHIDA in einem Campheröl unbekannter Herkunft aufgefunden worden sein; im gewöhnlichen japan. Campheröl, welches allein auf den europäischen Markt kommt und in sehr bedeutenden Quantitäten zur Darst. von Safrol verwendet wird, kommt eine Verb. von obigen Eigenschaften nach SCHIMMEL & Co. nicht vor. Die höher sd. Anteile des japanischen Campheröles enthalten neben geringen Mengen Eugenol u. Terpineol (?) hauptsächlich Campher, Safrol und ein Sesquiterpen. D. Ref.]

Citronenöl, D. 0,855 u. $[\alpha]_D$ ca. +65°. Wichtigster Bestandteil ist Citral (7—8%). Zur Verfälschung dient Terpentinöl allein oder ein Gemisch von Terpentinöl und Pomeranzenöl. Die durch das stark links drehende französische oder schwach rechts drehende amerikanische Terpentinöl hervorgebrachte Drehungsverminderung wird im letzteren Falle durch das stark rechts drehende Pomeranzenöl wieder ausgeglichen. Man erkennt einen Terpentinölzusatz, wenn man die bei der Destillation des Citronenöles übergehenden ersten Tropfen für sich auffängt u. mit entfärbter Fuchsinlsg. versetzt, worauf dann sofort eine rote Färbung entsteht. Zur Ermittelung des Citralgehaltes wird folgende Methode von GARNETT vorgeschlagen: In ein Gemisch von 20—25 ccm Citronenöl und ebensoviel Eg. trägt man 5 g fein zerschnittenes Na ein, wobei man Sorge trägt, dafs sich die Mischung nicht zu sehr erhitzt. Gegen Ende der Rk. setzt man noch etwas Eg. zu und giefst dann das Ganze in viel W. Das abgeschiedene Öl wird nun zur Überführung des durch die Reduktion des Citrals entstandenen Geraniols in sein Acetat mit 10 g Essigsäureanhydrid u. 3 g Natriumacetat $2^1/_4$ Stunde lang gekocht, nach dem Erkalten gut mit W. gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. In einem Teil des filtrierten Öles bestimmt

man schliefslich durch $^1/_2$-stündige h. Verseifung mit $^1/_2$ normaler alkoh. KOH-Lauge die Menge des gebildeten Geranylacetats, aus welcher sich der Gehalt an Citral leicht berechnen läfst. [Die Angaben des Vf.'s sind zum Teil unrichtig, bezw. lückenhaft. Aufser Citral enthält Citronenöl auch den Aldehyd Citronellal. Die Erkennung des Terpentinöls mittels fuchsinschwefliger S. ist unbrauchbar; fuchsinschweflige S. wird bekanntlich durch Fettaldehyde, also auch durch Citral, rot bis blau gefärbt. Die GARNETT'sche Citralbestimmungsmethode ist übrigens nach den neueren Unterss. von SCHIMMEL & Co. ganz unbrauchbar. Bezüglich der Eigenschaften eines reinen Citronenöls und Erkennung seiner Verfälschungen vgl. nachst. Ref. D. Ref.]

Lemongrasöl besteht in der Hauptsache aus Citral, welches durch Behandlung mit Natriumbisulfitlsg. in glänzenden Blättchen abgeschieden werden kann. Aus der abgeprefsten und mit Ä. gewaschenen Bisulfitverb. kann das Citral mittels verd. H_2SO_4 in Freiheit gesetzt werden. — *Ionon* (künstliches Veilchenöl) (vgl. TIEMANN und KRÜGER, **93**. II. 1090).

Geraniumöl. Allgemeine Bezeichnung für französische, algerische, spanische Geraniumöle von Pelargon. odoratissim., roseum, capitat., welche eine Drehung von $+8-10°$ u. D. 0,894 zeigen, sowie für indisches Geraniumöl oder Palmarosaöl von Andrapogon schönantus etc. Wichtige Bestandteile dieser Öle sind die Alkohole Geraniol, $C_{10}H_{18}O$ (nicht $C_{10}H_{16}O$; d. Ref.), und Reuniol, $C_{10}H_{20}O$ (vergl. hierüber BARBIER, **93**. II. 456; **94**. I. 205. 326; **94**. II. 100. 517; **96**. I. 428. 811. 922. — HESSE, **95**. I. 47; **96**. I. 811. — TIEMANN, **95**. II. 781; **96**. I. 1071. — BERTRAM, **96**. I. 810. — WALLACH, **96**. I. 809. — HALLER, **96**. I. 1197). [An der Auffindung des Alkohols $C_{10}H_{20}O$ in den verschiedenen Geraniumölen u. im Rosenöl haben sich nicht SCHIMMEL & Co., wie Vf. irrtümlich anführt, sondern namentlich BARBIER, HESSE und TIEMANN beteiligt. D. Ref.]

Rosenöl. Das türkische Rosenöl enthält 9—13% sog. Stearopten (ein Gemenge von mehreren festen, geruchlosen, paraffinartigen KW-stoffen), F. 16—21°; das deutsche Öl enthält 26%, F. 27°. Französische Öle schmelzen noch niedriger. Hauptbestandteile sind Geraniol und Reuniol, letzteres ist in geringerer Menge vorhanden. Der spezifische Rosengeruch wird durch die Ggw. anderer honigartig riechender Körper (von welchen das Öl nur minimale Mengen enthält) hauptsächlich bedingt. Rosenöl hat D^{30}. 0,865—0,880; die Abwesenheit von Geraniumölen erkennt man, wenn man 5 Tropfen des Öles mit konz. H_2SO_4 mischt. Das entstehende braunrote, dicke Gemenge darf keinen scharfen, teerartigen Geruch entwickeln. [Diese Probe ist ganz nutzlos. D. Ref.] (Forts. folgt.) (J. Pharm. Chim. [6.] **4**. 303—6. 1/10.; 359 bis 364. 15/10.) V. SODEN.

Schimmel & Co., *Zur Wertbestimmung einiger ätherischer Öle. Bergamottöl.* D. 0,882—0,886. Optische Drehung bei 15—20° = +8 bis +20° (bei 100 mm Röhrenlänge). Durch Verfälschungen mit Terpentinöl, Citronenöl, Pomeranzenöl, A. und destilliertes Bergamottöl wird D. verringert, während fettes Öl, Cedernholzöl, Gurjunbalsamöl dasselbe erhöhen. Reines Bergamottöl l. sich in $^1/_2$ Tl. und mehr 90%ig. A. klar auf; in 80%ig. A. lösen sich nicht alle Öle klar, was wahrscheinlich durch wachsartige Bestandteile, welche beim Pressen der Schalen in das Öl gelangen, bedingt wird. Verdampfungsrückstand beträgt 5—6% und besteht hauptsächlich aus Bergapten; ein Mehr als 6% läfst auf fettes Öl schliefsen. Der wesentlichste Bestandteil, welcher dem Bergamottöl seinen Wert verleiht, ist der *Essigester* des *Linalools*, $C_{10}H_{17}OCH_3.CO$ (Gehalt 30—40%). Bestimmung: 2 g Öl werden mit 10 ccm $^1/_2$ normaler alkoh. Kalilauge $^1/_2$ Stunde lang am Rückflufskühler gekocht und in der erkalteten, mit W. versetzten Fl. das überschüssige Kali mit $^1/_2$ N.-H_2SO_4 zurücktitriert (Indikator Phenolphtaleïn). Der Prozentgehalt an Linalylacetat (x) berechnet sich nach der Gleichung:

$$x = \frac{19.6\frac{y}{2}}{g},$$

wobei durch y die verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_2$N.-Kali u. durch g das Gew. des angewandten Öles in Grammen bezeichnet wird.

Citronenöl. D^{15}. 0,858—0,861. Optische Drehung bei 20° (100 mm-Rohr) + bis 67°, gewöhnlich nur bis 64° (die Differenz im Drehungswinkel beträgt für Temperaturen von 10—20° für 1° C. = —9′, für Temperaturen von 20—30° für 1° C. —8,2°, so daſs ein Öl, welches bei 10° C. eine Rotation von +63° hat, bei 20° C. +61° 30′ anzeigt. Verfälschungen mit Terpentinöl allein sind leicht an der verminderten Drehung zu erkennen, solche mit Terpentinöl und Pomeranzenöl aber nicht. Nachweis von Terpentinöl neben Pomeranzenöl. Aus einem LADENBURG'schen Fraktionskolben (mit drei Kugeln) werden langsam 10°/₀ des zu untersuchenden Öles abdestilliert und deren Rotation bestimmt. Da das niedriger siedende Limonen sd. Pinen zuerst mit überdestilliert, so wird dieser Vorlauf alsdann eine erheblich verminderte Drehung zeigen, wie das ursprüngliche Öl. So betrug z. B. der Drehungswinkel der ersten 10°/₀ des Destillates eines +61° 52′ drehenden reinen Citronenöles +58° 55′ bei 20° C. (Differenz also nur —2° 57′); das Destillat des Citronenöles, welches vorher mit 7,1°/₀ Pomeranzenöl (Drehung +96° 23′) und 2,9°/₀ französischem Terpentinöl (Drehung —28° 24′) versetzt worden war, drehte gegen nur noch +54° 28′ (Differenz —7° 17′). Die Ergebnisse der Methode sind übrigens sehr von der Art der Dest. abhängig, so daſs es sich empfiehlt, daneben nachweislich reines Öl zum Vergleich zu benutzen. — *Pomeranzenöl.* D^{15}. 0,848— 0,852. Optische Drehung bei 20° C. +96 bis 98° (100 mm Rohr); alle Verfälschungen, wie Terpentinöl, Spiritus, Citronenöl, bewirken eine erhebliche Rotationsverminderung. Terpentinöl läſst sich auſserdem auf ähnliche Weise, wie bei Citronenöl gesagt, nachweisen; es empfiehlt sich, hier mit Dephlegmator wiederholt zu fraktionieren. Das Öl wird wie Citronenöl aufbewahrt (vgl. SCHIMMEL, **95**. II. 307). [Die Firma bemerkt noch, daſs bitteres Pomeranzenöl zuweilen niedriger, +92°, dreht. D. Ref.]

Lavendelöl. D^{15}. 0,883—0,895. Optische Drehung —4 bis —8° (100 mm-Rohr). Reines Öl löst sich in drei und mehr Raumteilen 70°/₀ig. A. klar auf. Der Hauptbestandteil des Öles ist Linalylacetat neben wenig Geranylacetat, und es steht die Güte eines Öles im direkten Verhältnis zum Estergehalt, welcher wie beim Bergamottöl bestimmt wird. Derselbe soll mindestens 30°/₀ betragen, sehr gute Öle enthalten 40 und mehr Prozente Ester.

Nelkenöl. Im Vorlauf wurden *Methylalkohol* und *Furfurol* aufgefunden; letztere Verb. ist vielleicht die Ursache des Nachdunkelns verschiedener äth. Öle.

Pfefferminzöl, amerikanisches. In dem Öle wurden *Amylalkohol* und kleine Mengen Schwefelverbb. (wahrscheinlich hauptsächlich *Dimethylsulfid*) nachgewiesen.

Rautenöl. D. 0,833—0,840. Optische Drehung +0° 13′ bis +2° 10′ (100 mm-Rohr). Reines Öl löst sich in 2—3 Tln. 70°/₀ig. A. klar auf und erstarrt bei 8 bis 10° infolge der Ausscheidung seines Hauptbestandteiles, des Methylnonylketons.

Rosmarinöl, französisches und italienisches. D. über 0,900. Optische Drehung schwach rechts. Reines Öl soll sich in $^1/_2$ und mehr Teilen 90°/₀ig. A., sowie in 10 Tln 80°/₀ig. A. klar auflösen. (SCHIMMEL & Co. Bericht **1896**. Oktober. Pharm. Ztg. **41**. 697—98. 14/10.) v. SODEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Paul Seelig, *Über den Einfluſs des Milchzuckers auf die bakterielle Eiweiſszersetzung.* Es ist eine bekannte Thatsache, daſs die Milch nur sehr wenig ...

Fäulnis neigt, und dafs sie auch im Darm der Fäulnis Widerstand leistet. Unter den Erklärungen für diese Thatsache ist die von SALKOWSKI geäufserte hervorzuheben, welche als Ursache der Fäulnishemmung die aus dem Caseïn im Darmkanale abgespaltene phosphorhaltige S. ansieht. Andere Stimmen traten für eine antiseptische Wirk. des Milchzuckers, bezw. der aus diesem gebildeten Milchs. ein. Vf. hat seine Unterss. infolge dessen auf die Fragen ausgedehnt, wie sich Körper, wie Pepton, unter dem Einflusse der Beschickung mit Reinkulturen einer bestimmten Bakterienart je nach der Anwesenheit oder dem Fehlen von Milchzucker verhalten; als Bakterienart wurde hierbei das im Dünndarm stets vorkommende Bacterium coli bevorzugt.

4% Pepton u. 8% Milchzucker enthaltende Lsgg. wurden zu diesem Zwecke unter Verwendung verschiedenen Alkalescenzgrades mit einer aus dem Darme einer Maus stammenden Reinkultur von Bact. coli infiziert u. 14 Tage lang bei Bruttemperatur belassen. Der Eintritt von Fäulnis wurde nach der Ggw. von Phenol, Indol, Aldehyd, flüchtigen u. nichtflüchtigen SS. in der Fl. beurteilt.

Sowohl in den mit Milchzucker versetzten, wie auch in den diesen nicht enthaltenden Lsgg. war Aldehyd nachzuweisen, wobei zugleich festgestellt wurde, dafs das Indol auf die gewöhnlichen Aldehydrkk. keinen Einflufs hat. Dieser Aldehydbefund konnte sich aber auf einen Gehalt des Peptons an A. zurückführen lassen, wodurch derselbe jede Bedeutung verliert. Als wichtigstes Resultat der Verss. erscheint, dafs die Anwesenheit von Milchzucker im stande ist, die bakterielle Zers. von Eiweifs zu hindern, er ist daher nach Vf., wenn auch nicht der einzige, so doch als der wesentlichste Faktor bei dem Widerstande der Milch gegen Fäulnis anzusehen. Die Säurebildung ist ferner bei Ggw. von Zucker eine wesentlich höhere, als ohne diesen, diese rührt also von seiner Zers. her. In Übereinstimmung mit den Angaben BLUMENTHAL's (**95**. II. 1164) fehlte auch bei Ggw. dieser Zuckerart Milchs., es fand sich dafür Bernsteinsäure vor, so dafs erstere nicht die fäulnishemmende Wirkung der Milch ausüben kann. Höhere Alkalescenzgrade begünstigen die Fäulnis der zuckerfreien Peptonlsgg. ebenso wie die Zers. des Milchzuckers in den Pepton-Milchzuckerlsgg. Diese Ergebnisse für die Erfahrungen, die bei der Verdauung im menschlichen Organismus gemacht worden sind, übertragen, erklären die gefundene Herabsetzung der Ätherschwefels. bei natürlicher oder künstlicher Vermehrung der Magensäure: sie neutralisiert zum Teil das aus der bakteriellen Wucherung so nötige Alkali. Vf. glaubt weiter schliefsen zu müssen, dafs durch die Ggw. von Milchzucker in analoger Weise, wie bei seinen Verss., auch die Entstehung der Toxine durch pathogene Mikroorganismen eingeschränkt wird, und er wirft daher die Frage auf, ob nicht diese Wirkung auch therapeutisch verwertbar sei. (VIRCHOW's Arch. **146**. 53—64. Chem. Lab. pathol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Ferdinand Blumenthal, *Über die Produkte der bakterischen Zersetzung der Milch.* „Neutrale“ Milch und solche mit Zusatz von Na_2CO_3 oder $CaCO_3$ wurde sowohl bei Zimmertemperatur, als auch bei 39° kürzere Zeit (4 Tage) bis mehrere Wochen (3—4) sich selbst überlassen, und zwar in Gläsern mit weiter Öffnung. Nach dieser Zeit wurde die vom Caseïn durch Kolieren befreite Fl., die frei von Pepton war, schwach alkalisch gemacht und wiederholt destilliert, bis das Dest. keine Jodoformrk. mehr gab. Im Dest. wurde auf A., Aldehyd, Indol, Phenol und flüchtige SS. geprüft. Der Destillationsrückstand diente zur Unters. auf feuchte, nicht flüchtige SS. Neben der spontanen Zers. der Milch wurden Verss. auch mit Reinkulturen von Bact. coli, einen aus Milch gezüchteten Bac., Oidium lactis, Typhusbacillen, Diplokokken der Pneumonie, Cholera- und Milchsäurebacillen HÜPPE angestellt. Nur einmal wurde bei den mit Bakterien vorgenommenen Zerss. der Milch ein N- und S-haltiges Prod. gewonnen, nämlich Mercaptan. Von SS. wurde hauptsächlich Bern-

[library stamp, illegible]

steins. (95. II. 1164) beobachtet, aber keine Milchs. Keinesfalls kann sich ... Zers. von Eiweißkörpern konstatierte Milchs. aus dem Casein bilden, und ... winnt die von SALKOWSKI angeführte Ansicht eine Stütze, wonach nur vom ... Eiweiß Milchs. gebildet wird, nicht aber in einem abgestorbenen Gewebe, und ... nicht bei der Zers. der Eiweißkörper durch Bakterien. Überall da, wo also bei ... Eiweißzers. von Milchs. die Rede ist, muß man von jetzt an dafür Bernstein... Es ist demnach außer den fl. Fettss. nur ein einziges Prod. gefunden worden, ... lich Bernsteins., welche auch bei der Zers. der Eiweißkörper gebildet wird. ... und Indol waren fast immer vorhanden, H_2S fehlte. Bei der Zers. von reinem ... durch Fäulnis bei Ggw. von Alkali (Na_2CO_3) wurden dagegen erhalten geringe ... Mercaptan, reichlich Phenol, Indol und Skatol, kein H_2S, ferner qual. ... Butters. und Baldrians., Skatolcarbons., Phenylessigs., Phenylpropions. und ... steins.

Dieses Verhalten der Zers. von reinem Casein macht es ganz unwahrscheinlich, daß in der Milch die Bernsteins. und die fl. Fettss. aus dem Casein stammen ... Erst wenn der Milchzucker völlig vergoren ist, was man durch zeitweisen ... von $CaCO_3$ erreicht, findet eine Zers. der Eiweißkörper statt. Letztere werden ... nach deshalb bei der Milchzers. nicht angegriffen, weil dieselbe (infolge der ... den Acidität) aufhört, ehe es zur vollkommenen Vergärung des Milchzuckers ... kommen ist.

Spuren von Aldehyd treten hin und wieder bei der Milchzers. auf, ebenso ... A. zu konstatieren. Zu den gefundenen flücht. SS. gehören Essigs. (bei der spontanen Zers. einige Male), Butters., Baldrians. u. Capryls. Milchs. trat in der mit Cholera-... Milchsäurebacillen geimpften Milch auf; zum Nachweis derselben empfiehlt sich ... Darst. ihres Zinksalzes. Zweimal wurde bei der spontanen Zers. das charakteristische Zinksalz erhalten, siebenmal war die UFFELMANN'sche Probe sicher negativ, ... positiv, aber kein Zinksalz enthältlich. Ebenso gelang es weder mit Bact. coli, ... mit Typhusbac. dieses Laktat zu erhalten. Das Gleiche gilt für Diplococcus ... Durch F., sowie alle übrigen Rkk. war die Bernsteins. identifiziert bei allen V... mit Coli-, Typhus-, Cholerabacillen, einmal bei Diplokokken und zweimal bei ... spontanen Zers. Durch die Probe mit Bleiacetat, Art der Krystallisation, Erhitzen auf Platinblech gelang es, die Bernsteins. fünfmal bei der spontanen Zers. aufzufinden. Sie fand sich nicht bei Zers. mittelst des HÜPPE'schen Milchsäurebacillus. W... große Mengen Milchs. neben geringeren von Bernsteins. vorhanden waren, blieb ... Krystallisation derselben aus, und erst die Prüfung mit Bleiacetat und trockenem Erhitzen zeigten ihre Ggw. an.

Von den zur Unters. gelangten Bakterienarten ging also nur der HÜPPE'sche Milchsäurebacillus eine reine Milchsäuregärung ein; ebenso kann eine solche bei ... spontanen Zers. der Milch auftreten, häufiger ist aber hierbei die Bernsteinsäuregärung. Letztere geht einher unter Bildung von A., Aldehyd, flüchtigen SS. und Bernstein... Verbb., welche aus dem Milchzucker sich bilden. Hierbei ist es gleichgültig, ... neutrale oder alkal. Rk. vorwaltet; Zusatz von $CaCO_3$ begünstigt die Bildung von ... SS.; qual. verläuft die Gärung bei Zimmertemp. ebenso wie bei Bruttemp. Auch ... Milchsäuregärung geht unter Bildung flüchtiger SS. einher. Die Phosphorfleischsäure SIEGFRIED's ist gleichfalls eine Quelle für die Zersetzungsprodd. der Milch (... hierzu 96. I. 1107). Die Bakterien verhalten sich in reinen Zuckerlsgg. wie in ... sie geben nicht nur die Milchsäure-, sondern auch die Bernsteinsäuregärung. ... Typhus- und Colibakterien keinen Unterschied in der chem. Zers. der Milch (... gesehen von dem äußerlichen Unterschied der Gerinnung bei letzteren) hervorrufen, so wird man darauf verzichten müssen, für diese beiden Bakterienarten aus der ... chem. Zers. ein diagnostisches Verf. herzuleiten.

…ekte Verss. mit Cholera-, Diphtherie- und Tetanusbacillen zeigten schliefslich, …ese Arten in neutraler Milch Toxine, wenn auch in geringer Menge, zu er- …vermochten; wurde die Milch alk. gemacht, so war die Toxicität des sterilen …s bedeutend stärker. Daraus schliefst Vf., dafs hauptsächlich die neutrale …r Milch an der Hemmung der Toxinbildg. in der Milch die Schuld träg , und …m Milchzucker als solchen ein wesentlicher Einflufs bei der Hinderung der …ldg. nicht zugeschrieben werden kann. Die Toxine brauchen überhaupt nicht …m Eiweifs des Zersetzungsmaterials zu stammen (vgl. hierzu PROSKAUER und …4. II. 995); Vf. glaubt sogar, aus seinen Verss. mit Milch schließen zu dürfen, …e Bakterien, obwohl ihnen hier reichlich Eiweifskörper zur Zers. zu Gebote …, dieselben dennoch zur Toxinbildg. verschmähen. (VIRCHOW's Arch. 146. . Chem. Lab. pathol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

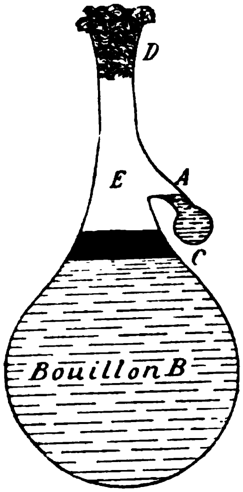


Fig. 91.

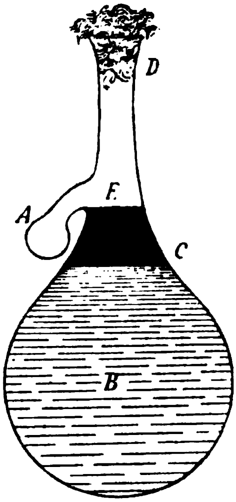


Fig. 92.

…heodor Kasparek, *Ein einfacher Luftabschlufs flüssiger Nährböden beim Kulti- … anaërober Bakterien.* Der Luftabschlufs wird durch geschmolzenes Paraffin in …stehend abgebildeten Rundkolben bewirkt. An dem Halse desselben, der bis …inem oberen Ende konisch zuläuft, mündet ca. 1 cm oberhalb seiner Basis *C* …it einer kleinen Kugel *A* endender Rohransatz. Der Kolben wird knapp bis Halse mit Bouillon gefüllt und ca. 3 ccm geschmolzenen Paraffins nachge- …, darauf sterilisiert, wobei durch die erfolgende Ausdehnung das Paraffin in …einfliefst, so dafs nur eine ganz feine Schicht von letzterem auf der Fl. verbleibt …as Eindringen von Luft in die Bouillon beim Abkühlen verhindert. Das dabei …er Oberfläche erstarrte Paraffin drückt man mit der die Kultur enthaltenden …ter die Fl. u. erwärmt nach dem so vollzogenen Impfen der Bouillon das in *A* …äche Paraffin, indem man den Kolben neigt und das geschmolzene Paraffin …sen zurückfliefsen läfst. Nach dem Erstarren bildet letzteres einen luftdichten …hlufs, da es in der Brütofenwärme durch das Steigen der Bouillon in den stark …verengenden Hals des Kolbens geprefst wird. Beim Ausgiefsen der Kultur wird Paraffin geschmolzen und nach *A* entleert. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. [Abtlg. II.] 536—37. Wien.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Athenstädt und **Redeker**, *Über Ferrum oxydat. sacchar. solub. verum.* Vff. haben ihr ohne Vermittelung von Alkali dargestelltes l. Eisensaccharat untersuchen lassen. Die Unters. erstreckte sich auf folgende Präparate: 1. Auf das beim Aufbewahren in die unl. Modifikation übergegangene alkalifreie Eisensaccharat (DRP. 52082), und zwar a. auf das durch Dialyse vom überschüssigen Zucker befreite Präparat und b. auf das durch Auswaschen (Dekantieren) vom überschüssigen Zucker befreite Prod. — 2. Auf das fl. Eisensaccharat (syr. ferr. oxydat.), DRP. 52082. — Präparat 1a. enthielt: Fe_2O_3 47,47%, C 20,15%, H_2O 32,66%, ferner ca. 0,2—0,3% Eisenoxydul; Präparat 1b. hingegen: Fe_2O_3 66,8%, C 9,15%, H_2O 22,8%. 1a. entspricht demnach ziemlich genau einer Verb. von 1 Mol. Zucker und je 2 Mol. Fe_2O_3 und H_2O, so daſs vielleicht eine Verb. $\begin{matrix}OH—Fe=O\\ \dot{O}\\ OH—Fe=O\end{matrix}$ vorliegt. Das fl. Eisensaccharat scheint auf 3 Mol. Rohrzucker 5 Mol. derselben Eisenverb. zu enthalten, neben etwas Eisenoxydul. Aus diesen Prodd. läſst sich Zucker wohl durch Dekantieren, nicht aber durch Dialyse entfernen. (Apoth.-Ztg. **11.** 800—2. 17/10. Hemelingen.) v. Soden.

M. Klar, *Ein Beitrag zur Gehaltsbestimmung des Liquor Kalii arsenicosi Ph. g. II, Nachtrag.* Die Unterss. des Vf.'s bestätigen die Angaben von Dietze, daſs die bei der As-Bestimmung vorgeschriebene Menge $NaHCO_3$ nicht ausreichend ist, um einen gleichmäſsigen konstanten Übergang der As_2O_3 in As_2O_5 zu gewährleisten. Man erhält gut übereinstimmende Resultate, wenn man den Zusatz von $NaHCO_3$ verdoppelt; hierbei übt weder eine vermehrte Wassermenge, noch der Alkoholgehalt des Liquor, noch Ggw. von $NaCO_3$ irgend welchen Einfluſs auf das Analysenresultat aus. Das $NaHCO_3$ kann sogar durch Na_2CO_3 ersetzt werden. (Pharm. Ztg. **41.** 703 bis 704. 17/10.) v. Soden.

Aufrecht, *Untersuchungen neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel der Krankenpflege. Holzin* Dr. Oppermann ist eine farblose Fl., D^{15}. 0,923, mischbar mit W., A. und Ä.; sie enthält 1% Menthol, 17,5% Formaldehyd (nach Angabe des Erfinders 60—70%) und 81,5% CH_3OH. Das Präparat hat stark antiseptische Eigenschaften. Bei Anwendung einer 1%igen Lsg. werden Fäulnisbacillen innerhalb 15 Minuten in ihrer Entw. gehemmt, Diphtheriebacillen nach ca. 40 Minuten. Beim Verdampfen von Holzin auf dem Wasserbade hinterbleibt ein Gemisch von Triformaldehyd u. Menthol. — *Holzinol*, Mittel gegen Keuchhusten, besteht aus 2% Formaldehyd, 40% Menthol u. 58% CH_3OH. (Pharm. Ztg. **41.** 719. 24/10. Berlin. Chem.-bakteriol. Lab.) v. Soden.

Patente.

D. A. Peniakoff, St. Petersburg, *Darstellung von Silikaten.* Nach der Patentschrift Nr. 80063 erhält man Aluminate durch Behandlung von kieselarmen Thonen mittels Alkalisulfaten unter Zuhilfenahme von Schwefelalkalien oder Pyriten. Dies Verf. läſst sich auch anwenden auf die Gewinnung von Silikaten, indem man ein Gemenge von Kieselsäure (gebunden oder frei) mit Alkali- oder Erdalkalisulfat und Schwefelalkali, -erdalkali oder einem anderen Schwefelmetall der Einwirkung der Hitze aussetzt:

$$4SiO_2 + Na_2S + 3Na_2SO_4 = 4Na_2SiO_3 + 4SO_2.$$

Das hierbei sich entwickelnde Schwefligsäuregas ist, mit Luft gemischt, sehr geeignet, die Zers. von Alkalichloriden in Sulfat und Chlor, bezw. Salzs. zu bewirken. (Patentbl. **17.** 529. DRP. 87562. 23/9. 94.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von wasserlöslichen blauen beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon.* Das Verf. besteht darin, dafs man Dinitroanthrachinone durch Behandlung mit geeigneten Reduktionsmitteln, z. B. Zinnchlorür in alkalischer oder saurer Lsg., Schwefelammonium, Schwefelnatrium u. s. w. in partielle Reduktionsprodukte überführt und diese mit rauchender Schwefels. mehrere Stunden bei 130° bis zum Eintritt der Wasserlöslichkeit erhitzt. Man kann auch die Dinitroanthrachinone direkt in rauchender Salpeters. unter Zusatz von Zink, Zinn, Eisen, Kohle, Schwefel u. s. w. mehrere Stunden bei 130° bis zum Eintritt der Wasserlöslichkeit erhitzen. (Pbl. **17.** 551. DRP. 87 729. 9/6. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Trisazofarbstoffen, welche* α_1-β_3- oder α_1-β_4-*Naphtylaminsulfosäure enthalten.* Das Verfahren bezweckt die Herstellung gewisser, durch die Ggw. der α_1-β_3-, bezw. α_1-β_4-Naphtylaminsulfos. einerseits und p-Phenylendiamin andererseits charakterisierter Trisazofarbstoffe, welche durch die Fähigkeit ausgezeichnet sind, Wolle und Baumwolle gleichmäfsig in einem Bade anzufärben, und eine hervorragende Lichtechtheit besitzen. Das Herstellungsverfahren besteht darin, dafs man Acet-p-phenylendiamin mit α_1-β_3- oder α_1-β_4-Naphtylaminsulfos. kombiniert, dann weiter diazotiert, mit einem Phenol, gemäfs dem Patent Nr. 83 572, bezw. Nr. 84 460 vereinigt, hierauf die Acetylgruppe verseift, die so erhaltenen Amidoazokörper aufs neue diazotiert und mit γ-Amidonaphtolsulfos. vereinigt. (Patentbl. **17.** 567. DRP. 87 973. 11/8. 92.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Darstellung eines blaugrünen, beizenfärbenden Farbstoffes der Gallocyaningruppe.* Durch Einwirkung von Anilin auf das salzsaure Salz des Gallocyaninfarbstoffes, der durch die Reaktion von salzsaurem Diäthylamidoazobenzol oder salzsaurem Nitrosodiäthylamin auf Gallamins. entsteht, erhält man bei einer Einwirkungstemperatur von 40—60° C. einen neuen Farbstoff, der sich von den bereits bekannten Kondensationsprodukten von Anilin mit Gallocyaninfarbstoffen (Gallocyanin, Prune, Gallaminblau) dadurch unterscheidet, dafs er auf Chrombeizen direkt grünblaue Nüancen liefert, während letztere in rötlichblauen Nüancen färben und eine vorteilhafte gewerbliche Verwendung nur zulassen, wenn sie in Sulfos. übergeführt werden. (Patentbl. **17.** 567. DRP. 87 935. 16/2. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Trioxynaphtalinsulfosäure.* Die Trioxynaphtalinmonosulfos. des Patents Nr. 40 464 besitzt die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. einer Diazoverb. kombinieren zu lassen. Man gelangt auf diese Weise zu sogen. einfachen oder gemischten Polyazofarbstoffen aus der Trioxynaphtalinsulfos., je nachdem man 2 Mol. derselben oder verschiedener Diazoverbb. verwendet. Statt 2 Mol. einer Diazoverb. kann man auf 1 Mol. der Trioxynaphtalinsulfos. auch 2 Mol. einer Diazoverb. oder 1 Mol. einer Tetrazoverb. des Benzidins, bezw. seiner Analogen oder 2 Mol. eines Zwischenprodukts einwirken lassen, welches entsteht durch Kuppelung der Tetrazoverb. des Benzidins, bezw. seiner Analogen mit 1 Mol. eines Amins, Diamins, Phenol, Amidophenols, Amidophenoläthers der Benzol- oder Naphtalinreihe, bezw. einer Sulfos.- oder Carbons. eines dieser Derivate. Man gelangt auf diese Weise zu gelbroten, violetten, braunen bis schwarzen, sehr wasch- und lichtechten Farbstoffen, die auf gebeizte und ungebeizte Wolle ziehen und sich, soweit Tetrazoverbb., bezw. Zwischenprodd. aus denselben oder Diazoverbb. des Dehydrothiotoluidins und seiner Analogen zur Verwendung gelangen, auch für ungebeizte Baumwolle verwenden lassen. (Patentbl. **17.** 538. DRP. 87 583. 28/12. 93.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung beizenziehender Azinfarbstoffe.* Beim Ersatz der im Haupt-Patente Nr. 78 497 und seinen Zusätzen (Patente Nr. 79 189, 80 778, 86 222, 86 223 und 86 224) benutzten Nitrosoverbb. der sekundärn oder tertiären aromatischen Amine oder der Azo-, Amidoazo- oder Oxyazoverbb. durch solche Nitroso- oder Azokörper, welche lackbildende Gruppen enthalten, erhält man rote bis blaue, beizenfärbende Azinderivate, die, falls sie nicht direkt löslich erhalten werden, durch Sulfieren löslich gemacht und durch Einw. von rauchender Schwefels. in Polysulfoss. von wertvollen Färbeeigenschaften übergeführt werden können. (Patentbl. **17.** 551. DRP. 87 671. 13/2. 95. — VI. Zus.-Pat. zu 78 497. 15/4. 93.; vgl. C. **95.** I. 520 u. V. Zus.-Pat. zu 86 224, vgl. C. **96.** II. 406.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer Co., Elberfeld, *Darstellung von blauen, beizenfärbenden Thiazinfarbstoffen.* Anstatt die Nitrosoverbb. der sekundären und tertiären aromatischen Amine bei Ggw. von Natriumthiosulfat mit den Sulfoss. und Oxy-, bezw. Carboxylderivaten des Naphtohydrochinons in Rk. zu bringen, werden die alkylierten p-Phenylendiaminthiosulfoss. mit β-Naphtohydrochinon, dessen Sulfoss. und Oxy-, bezw. Carboxylderivaten unter Zufügung eines Oxydationsmittels condensiert. (Patentbl. **17**. 566. DRP. 87 899. 2/4. 93. — V. Zus.-Pat. zu 83 046. 22/11. 92.; vgl. C. **95**. II. 1064 u. IV. Zus.-Pat. zu 86 717; vgl. C. **96**. II. 407.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauer, beizenfärbender Thiazinfarbstoffe.* In dem Verfahren des Hauptpatents Nr. 83 046 und der Zusätze Nr. 84 232, 84 849 und 84 233 werden an Stelle der α_1-β_1-Naphtochinon, bezw. Hydrochinonsulfoss. die Oxyderivate oder Carbonss. des α_1-β_1-Naphtochinons, bezw. Hydrochinons oder die Sulfoss. dieser Derivate zur Anwendung gebracht. (Patentbl. **17**. 567. DRP. 87 900. 15/3. 93. — VI. Zus.-Pat. zu 83 046. 22/11. 92.; vgl. C. **95**. II. 1064 u. V. Zus.-Pat. zu 87 899, vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung roter basischer Azinfarbstoffe.* Bei Ersatz der im Patente Nr. 69 188 benutzten alkylierten p-Diamine durch p-Phenylendiamin und p-Toluylendiamin werden gelbstichig rote Farbstoffe erhalten, die sich analog denen des Hauptpatentes durch grofse Seifen- und Sodaechtheit auszeichnen. (Pbl. **17**. 518. DRD. 87 560. 5/10. 95. — IV. Zusatz-Patent zu 69 188. 15/8. 91.; vergl. C. **93**. II. 780 und III. Zusatz-Patent zu 85 232 vergl. C. **96**. I. 1287.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidoamoniumbasen.* Nach dem Verfahren des Hauptpatents sind noch weitere wertvolle Azofarbstoffe durch Vereinigung der nachgenannten Komponenten dargestellt worden:

m-Amidophenyltrimetyläthylammonium . . . . . m-Amidophenyldimethyläthylammonium . . . . . m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium . . . p-Amidophenyltrimethylammonium	diazotiert u. gekuppelt mit	β_1-β_2-Dioxynaphtalin. m-Toluylendiamin.
p-Amidophenyltrimethylammonium	diazotiert u. gekuppelt mit	β-Naphtol, m-Phenylendiamin, 1 od. $^1/_2$ Mol. Resorcin.

Die neuen Farbstoffe sind ebenfalls rotgelbe bis rotbraune, wasserlösliche Pulver, die auf tanningebeizte Baumwolle in eben solchen Tönen färben. (Patentbl. **17**. 538. DRP. 87 584. 11/6. 95. — Zus.-Pat. zu 87 251. 23/4. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Ammoniumazofarbstoffen.* Die im Hauptpatent beschriebenen Ammoniumazofarbstoffe lassen sich auch in der Weise herstellen, dafs man die Reihenfolge der Rkk. umkehrt und also die Amidoazofarbstoffe herstellt, die man nachher durch Umsetzung mit Alkylhalogenen in Ammoniumazofarbstoffe umwandelt. Man kann dies Verfahren anwenden, um Oxyazofarbstoffe, die eine Amidogruppe enthalten, in die entsprechenden Ammoniumazofarbstoffe umzuwandeln. (Patentbl. **17**. 538. DRP. 87 585. 18/8. 95. — II. Zusatz-Patent. zu 87 257. 23/4. 95. u. I. Zus.-Pat. zu 87 584, vorstehend.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M. *Darstellung blauer, basischer Oxazinfarbstoffe.* Das Verfahren des Hauptpatents und der früheren Zusätze läfst sich mit gleichem Erfolg auch auf Monoalkylamidokresol ausdehnen. (Patentbl. **17**. 567. DRP. 87 901. 28/11. 93. — VIII. Zus.-Pat. zu 62 367. 27/8. 90.; vgl. C. **92**. II. 384 u. VII. Zus.-Pat. zu 86 706; vgl. C. **96**. II. 408.)

Schlufs der Redaktion: den 10. Nov. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. Nr. 23. 2. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. F. Tower, *Nachtrag zu „Studien über Superoxyd-Elektroden"*. (Vgl. **95**. II. 985.) Durch W. A. SMITH (vgl. das nachstehende Referat) ist der Vf. auf einen Fehler in der Berechnung der Sauerstoffdissociation der sauren Salze aufmerksam gemacht worden. Das mittlere Potential der Mangansuperoxydelektroden gegen $^1/_{20}$N.-HNO_3 + $^1/_{200}$N.-$Mn(NO_3)_2$ ist nicht, wie früher angegeben worden war, 1,560, sondern 1,524 Volt. 1,560 Volt ist das mittlere Potential gegen $^1/_{10}HNO_3$ + $^1/_{200}Mn(NO_3)_2$. Durch die Benutzung des falschen Mittelwertes sind die Wasserstoffdissociationen der sauren Salze falsch berechnet. Der Vf. giebt in einer Tabelle die richtigen Werte u. vergleicht dieselben mit den von TREVOR nach der Inversionsmethode erhaltenen. Die berechneten Werte der Wasserstoffdissociation sind nunmehr etwa doppelt so grofs als die von TREVOR gefundenen. Eine Erklärung dieser Abweichung wird von dem Vf. nicht gegeben. Nur die für $HNaSO_4$ und $HNaSeO_4$ früher angegebenen Werte sind früher korrekt berechnet worden, da bei diesen Versuchen für dieselben Elektroden das Potential gegen $^1/_{10}HNO_3$ + $^1/_{200}Mn(NO_3)_2$ zu 1,560 gefunden worden ist. Abgesehen von den Abweichungen der Resultate von denen TREVOR's „gilt alles dort Gesagte wie zuvor". (Z. Phys. Chem. **21**. 90—92. 16/10. Middletown Conn.) BODLÄNDER.

W. A. Smith, *Zu O. F. Tower's „Studien über Superoxyd-Elektroden"*. (Vgl. das vorstehende Referat.) Die von TOWER für die Potentialdifferenz von Mangansuperoxydelektroden gegen Lsgg. saurer Salze von organischen Säuren und gegen Lsgg. von bekannter Konzentration der Wasserstoffionen ($^1/_{20}$N.-HNO_3) berechnete Formel:

$$\pi = 0,0286 \log \frac{C'_m m^4 c^4}{C_m m'^4 c'^4}$$

ist falsch. Eine genaue Konstanz des Exponenten besteht nicht; die Formel wird angenähert richtig, wenn man immer statt des Exponenten 4 den Wert 3,56 einsetzt. Die mit einer dünnen Schicht von MnO_2 überzogenen Platinelektroden haben nicht immer dasselbe Potential gegen die Salpetersäurelösungen. Es ist deshalb nicht zulässig für verschiedene Elektroden, wie es TOWER gethan hat, einen Mittelwert zu benutzen. Der Vf. nahm die Messung des Potentials gegen Salpeters. und gegen das untersuchte Salz mit derselben Elektrode vor und erhielt dabei immer dieselben Potentialdifferenzen, wenn auch die einzelnen Elektroden gegen Salpeters. Potentiale aufwiesen, die bis um 0,06 Volt von einander verschieden waren.

Die Mangansuperoxydelektroden geben nur gegen gewisse SS., namentlich Salpeters., Benzoës., Bernsteins. u. o-Phtals., sowie gegen die sauren Salze der Bernstein- und o-Phtals., ein konstantes Potential. Es tritt in diesen Fällen ein Steigen des Potentials ein, wenn die Lsg. nicht gerührt wird, und ein Fallen beim Rühren. Wird das Umrühren so lange wiederholt, bis beim darauf folgenden Ansteigen immer derselbe Wert des Potentials erreicht wird, so ist das Potential dieser SS. konstant. Bei anderen SS., Essigs., Propions., Isobutters., Salicyls., m- und p-Oxybenzoës. liefs

sich nie ein Punkt erreichen, wo das Potential nach dem Umrühren stieg. Vielmehr wurde das Potential um so kleiner, je länger die Elektrode in der Lsg. stand. Bei den SS. mit konstantem Potential ergeben sich für die Wasserstoffkonzentration bei Berechnung nach der TOWER'schen Formel Werte, die von den durch die Leitfähigkeit bestimmten erheblich abweichen. Wenn man umgekehrt aus der Leitfähigkeit die statt der Zahl 4 in TOWER's Formel einzusetzenden Exponenten berechnet, so erhält man für Bernsteins. in verschiedenen Verdünnungen den nahezu konstanten Wert 3,60, für o-Phtals. 3,38—3,49, für Salpeters. 3,69—3,73, für Benzoës. 3,65—3,73, für das saure Natriumsalz der Bernsteins. 3,12—3,60 und für das saure Natriumsalz der o-Phtals. 3,32—3,43. Unter Annahme eines Mittelwertes 3,56 für alle Legg. mit konstantem Potential wurde die Wasserstoffionenkonzentration aus den Potentialdifferenzen berechnet u. mit den aus der Leitfähigkeit u. der Inversion bestimmten verglichen. Es ergab sich eine angenäherte Übereinstimmung, während eine solche bei Zugrundelegung der Formel von TOWER keineswegs besteht. Immerhin ist auch jetzt noch die Methode der Messung der Wasserstoffdissociation der SS. mittelst Mangandioxydelektroden recht ungenau. Bei den sauren Salzen schwacher SS. mufs, wie NOYES gezeigt hat, nach dem Massenwirkungsgesetz die Wasserstoffdissociation dem Volum proportional zunehmen, d. h. die absolute Konzentration der Wasserstoffionen von der Verd. unabhängig sein. Im allgemeinen bestätigen die Resultate des Vfs., nach der neuen Formel berechnet, die theoretischen Folgerungen von NOYES u. stehen im Einklang mit dem, was TREVOR aus der Inversion bestimmt hat. (Z. Physik. Chem. **21**. 93—107. 16/10. Leipzig. Physik.-chem. Lab.) BODLÄNDER.

G. Bakker, *Zur Theorie der übereinstimmenden Zustände.* Als gleichförmige Körper bezeichnet der Vf. solche Stoffe, für welche das Gesetz der übereinstimmenden Zustände gilt. Für die gleichförmigen Körper sind demnach die Abweichungen von den Gesetzen von JOULE, BOYLE u. GAY-LUSSAC bei übereinstimmenden Zuständen gleich grofs. Bei den sogen. permanenten Gasen sind die atmosphärischen Verhältnisse wegen der Niedrigkeit der kritischen Temperaturen angenähert übereinstimmende Zustände, und deshalb können die Ausdehnungskoeffizienten nur wenig differieren. VAN DER WAALS hat gezeigt, dafs das Gesetz von TROUTON von der Proportionalität zwischen molekularen Verdampfungswärmen und absoluter Temperatur ersetzt werden mufs durch das Gesetz, dafs für übereinstimmende Zustände die molekulare Verdampfungswärme der kritischen Temperatur proportional ist. Dasselbe läfst sich auch durch den Satz ausdrücken, dafs die molekulare Entropieänderung bei der Verdampfung bei übereinstimmenden Zuständen für gleichförmige Körper gleich grofs ist. Dieser Satz läfst sich auch aus des Vfs. Formel:

$$\varrho = a(\delta_1 - \delta_2)$$

für die Verdampfungswärme ϱ ableiten, wobei δ_1 D. der Fl. und δ_2 D. des Dampfes, a eine Konstante ist. Es ergiebt sich bei dieser Ableitung das allgemeinere Gesetz, dafs für gleichförmige Körper bei übereinstimmenden Zuständen die Entropien für jedes Molekül gleich grofs sind. Daraus folgt als spezieller Fall, dafs bei übereinstimmenden Zuständen die specifischen Wärmen den Molekulargewichten umgekehrt proportional sind. Bei den Metallen sind die kritischen Temperaturen sehr hoch, und deshalb befinden sich die Metalle bei gewöhnlicher Temperatur in übereinstimmenden Zuständen. Daraus ergiebt sich die Geltung des Gesetzes von DULONG u. PETIT und der Gesetze von NEUMANN u. KOPP. Auch die molekulare wahre Wärmekapazität ist für gleichförmige Stoffe immer gleich grofs. Ferner ergiebt sich, dafs sowohl die molekulare Energie, als auch die molekulare freie Energie für übereinstimmende Zustände der kritischen Temperatur proportional ist. Auch die Schallgeschwindigkeit ist bei übereinstimmenden Zuständen der kri-

tischen Temperatur gerade und dem Molekulargewicht verkehrt proportional. (Z. Physik. Chem. **21**. 127—33. 16/10. Schiedam.) BODLÄNDER.

H. Landolt, *Über das Verhalten circularpolarisierender Krystalle im gepulverten Zustande.* Vf. stellte sich die Frage, ob das Drehvermögen von Krystallpulver unverändert bleibt, wenn letzteres in einer Fl., welche den nämlichen Brechungsexponenten besitzt und natürlich nicht lösend wirkt, suspendiert ist, oder ob jenes Vermögen kleiner wird, resp. verschwindet, wenn die Feinheit des Pulvers einen gewissen Grad erreicht hat. Zur Lösung dieser Frage wurde bis jetzt nur rechts- und linksdrehendes Natriumchlorat benutzt, dessen Zerkleinerung am vorteilhaftesten in der Achatreibschale bewirkt wurde. Zur Bestimmung der Korngröſse wurde auf QUINCKE's Rat eine Glasplatte mit dem Pulver bestäubt und durch dieselbe nach zwei kleinen Bunsenbrennern geblickt. Es wurde so verfahren, daſs die hierbei die Flammen umgebenden Aureolen sich gerade berühren, weil es so möglich wird, den Radius der Aureolen und weiterhin die Korngröſse zu bestimmen. Bezeichnet D die letztere, E die Entfernung der Flammen von der dicht ans Auge gehaltenen Glasplatte und r den Aureolenradius, so ist $D = 0{,}000\,59 \frac{E}{r}$ (0,000 59 mm ist die Wellenlänge des Na-Lichtes in Luft). Diese im allgemeinen gute Methode leidet darunter, daſs Körnchen von unter 0,02 mm sich gern zu Klümpchen zusammenballen. Die Herstellung einer Fl. von gleichem Brechungsexponent ($n_D = 1{,}515$) geschah in der Weise, daſs man 0,1—0,3 g des Pulvers mit absolutem A. ($n_D = 1{,}361$) in einer Reagierröhre stark schüttelte und dann Schwefelkohlenstoff ($n_D = 1{,}628$) zuletzt tropfenweise hinzusetzte, bis die trübe Mischung möglichste Klarheit annahm. Um das Sinken des Pulvers zu verhindern, ist es nötig, das Röhrchen beim Beobachten der Polarisation in Rotation zu erhalten, und zwar darf sich dasselbe nicht mehr als 50—80 mal um seine Längsaxe drehen, weil sich sonst die gesamte Menge an den Wandungen ansammelt. Aus den Versuchen wurde auf rechnerischem Wege, wegen dessen auf das Original verwiesen sei, ermittelt, daſs Körnchen von 0,004—0,012 mm Durchmesser noch die krystallinische Struktur besitzen, die zur Erzeugung der Circularpolarisation erforderlich ist, und daſs selbst Körnchen von 0,003—0,007 keine Abnahme des Drehvermögens konstatieren lassen. Die schwankenden Resultate bei der Unters. gröberen Pulvers werden jedenfalls durch rein äuſserliche Ursachen hervorgerufen. — Alkohol fällt aus wss. Lsgg. das Natriumchlorat in kleinen Würfeln, und zwar war das aus mäſsig konz. Lsgg. des Rechts- oder Linkssalzes durch reichlichen A. erhaltene Salz entweder vollständig inaktiv oder zeigte nur höchst geringe Drehung. Aus konz. Lsgg. lieferte spärlicher A. aktive, meist dem angewandten Salz entsprechende, aber mitunter auch entgegengesetzt wirkende Ndd. Daſs die so gewonnenen Salze nie vollkommen rein waren, sondern stets Gemenge von Rechts- und Linkssalz darstellten, ergab ihr geringes Drehvermögen. — Das mitunter an Pulver von Natriumchlorat beobachtete, auffallend niedrige Drehungsvermögen glaubt Vf. als Folge einer Zwillingsbildung ansehen zu müssen. (Math. natw. Mitt. Berlin **1896**. 359—67; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2404—12. 26/10. [12/10*.]) HAZARD.

C. Hoitsema, *Beitrag zur Kenntnis von Explosionen.* Der Verlauf von Explosionen läſst sich studieren, wenn man das Temperaturintervall kennt, in welchem die Reaktion schon mit meſsbarer Geschwindigkeit erfolgt, aber doch noch so langsam, daſs die bei der Reaktion freiwerdende Wärme abgeleitet werden kann, so daſs die Temperatur nicht steigt. Dabei ist aber zu beachten, ob bei der mäſsigen Temperatur die langsame Zersetzung dieselben Prodd. giebt, wie die unter schneller Temperatursteigerung erfolgende stürmische Zers. Der Verlauf der Zers. lieſs sich gut bei dem *Silberoxalat* verfolgen bei Temperaturen von 150—170°. Bei der langsamen Zers. entstehen ebenso wie bei der stürmischen nur Silber u. Kohlen-

dioxyd. Die Beobachtung erfolgt, indem das in einem evakuierten Kölbchen enthaltene Präparat sehr langsam auf die Versuchstemperatur erhitzt und bei dieser längere Zeit erhalten wurde. Das Kölbchen wurde mit einem Manometer verbunden, dessen Stand in Intervallen von 2—8 Minuten abgelesen wurde. Aus der Drucksteigerung und dem Inhalt des Kölbchens konnte die in bestimmten Zeiten zersetzte Menge des Silberoxalats berechnet werden. Es liefs sich für jede Temperatur nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \log_{(10)} \frac{\text{ursprüngliche Menge}}{\text{übrig gebliebene Menge}}$$

eine Konstante berechnen. Der Wert von k schwankte in 10 Bestimmungen bei 150° unregelmäfsig zwischen 0,002 67 u. 0,003 26 mit einem Mittelwert von 0,002 92. Bei 155° ergab sich $k = 0{,}004\,81$, bei 160° $k = 0{,}007\,11$, bei 170° $k = 0{,}0174$. Die Werte von k bei verschiedenen Temperaturen lassen sich durch die Gleichung:

$$\log k = -\frac{A}{T} + C$$

mit einander in Beziehung bringen. Aus den Werten von k bei 150° u. 170° wurden die Konstanten A und C berechnet und daraus die Werte von k bei 155 und 160°. Es ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten.

Bei dem *Schwefelstickstoff* liefs sich eine langsame Zers. bei 170° beobachten. Die Prodd. derselben, Schwefel und Stickstoff, sind dieselben, wie bei der explosiven Zers. Indessen läfst sich die Geschwindigkeit der langsamen Zers. deshalb nicht mit Sicherheit verfolgen, weil bei derselben eine Sublimation des Schwefelstickstoffs auftritt. *Knallquecksilber* konnte durch langsame Erwärmung auf 132° zersetzt werden, ohne dafs Explosion eintrat. Es entstanden aber bei der langsamen Zers. nicht wie bei der schnell verlaufenden Quecksilber, Kohlenoxyd u. Stickstoff, sondern es blieb Quecksilberoxyd zurück, während als Gas sich nur Sauerstoff entwickelte. Der Kohlenstoff u. Stickstoff sind vielleicht in Paracyan verwandelt worden. *Knallsilber*, AgCNO, konnte bei sehr langsamer Erhitzung sogar auf 167° erwärmt werden, ohne dafs Explosion erfolgte. Die langsame Zers. bei dieser Temperatur lieferte auch hier als Gas nur Sauerstoff, während die festen Prodd. vielleicht aus Silber und Silbercyanid bestanden. Welche Prodd. bei der Explosion des Knallsilbers entstehen, ist noch nicht festgestellt. (Z. Physik. Chem. **21**. 136—48. 16/10. Breda. Militärakademie.)

BODLÄNDER.

Otto Förster, *Die Elastizitätskoeffizienten u. die Wellenbewegungserscheinungen als Funktionen der Molekulargewichte und spezifischen Wärme.* Nach WERTHEIM ist der Ausdruck $q.a^7$ für alle Metalle nahezu konstant; hier bedeutet q das Verhältnis der Kraft, die an den beiden Enden eines Prismas wirkt, zu der erzeugten linearen Verlängerung oder Verkürzung, a den mittleren Abstand zweier benachbarter Moleküle. Für a kann man $\sqrt[3]{A/S}$ setzen, wo A das Molekulargewicht, S das D. der Metalle bedeutet. Bezeichnet man q, den Elastizitätskoeffizienten, mit E, so ergiebt sich auch $E \cdot \sqrt[3]{A/S}$ = konstant. Man gelangt ohne merlichen Fehler zu demselben Ausdruck, wenn man von Formeln für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung in Stäben ausgeht. Es ergiebt sich dann der Satz, dafs das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung proportional ist der Summe der lebendigen Kräfte der in der Raumeinheit enthaltenen Moleküle, umgekehrt proportional dem mittleren Abstande zweier benachbarter Moleküle, oder auch proportional der Summe der Zentripetalkräfte, resp. Zentrifugalkräfte der in der Raumeinheit

enthaltenen Mol. Die von älteren Autoren experimentell ermittelten Elastizitätskoeffizienten von Blei, Kadmium, Silber, Gold, Zink, Palladium, Kupfer und Eisen sind sehr angenähert denen gleich, die sich aus der Formel:

$$C = (KDc)^{7/8}$$

berechnen, in welcher K eine Konstante (77,33), D das spez. Gewicht u. c die spez. Wärme bedeutet, die ja nach dem Gesetz von DULONG u. PETIT dem Atomgewicht umgekehrt proportional ist. Gröſsere Abweichungen ergeben sich für Zinn u. namentlich für Platin. Letzteres Metall war bei den Elastizitätsbestimmungen im unreinen Zustande verwendet worden. (Ztschr. f. Math. u. Phys. **1896**. 258—64. Dahme (Mark). Sep. vom Vf.) BODLÄNDER.

Delaunay, *Reihenfolge der Atomgewichte der Elemente.* Vf. teilt die Atomgewichte in vier Klassen ein, je nachdem dieselben ein Multiplum von 4 oder ein Multiplum dieser Zahl vermehrt um 3, 2 oder 1 ist:

Erste Klasse.

	Diff.		Diff.		Diff.
C = 12	4	Ce = 92	4	? = 172	4
O = 16	8	Mo = 96	8	Yt = 176	8
Mg = 24	4	Rh = 104	4	Wo = 184	4
Si = 28	4	Ag = 108	4	? = 188	4
S = 32	8	Cd = 112	8	Yr = 192	8
Ca = 40	4	Sb = 120	4	Hg = 200	4
Sc = 44	4	? = 124	4	Th = 204	4
Ti = 48	4	? = 128	4	Bi = 208	4
Cr = 52	4	Cs = 132	4	? = 212	4
Fe = 56	24	? = 136	24	? = 216	24
Br = 80		Gad. = 160		Ur = 240	

Die Konstanz der Differenzen in dieser Klasse ist auffallend.

Zweite Klasse: Die Atomgewichte der Elemente dieser Klasse sind ein Multiplum von 4, vermehrt um 3. Die Zahlen folgen einander in derselben Reihenfolge mit den gleichen Differenzen in gleicher Reihenfolge, wie in der ersten Klasse.

Zweite Klasse. Multiplum von 4 vermehrt um 3				Dritte Klasse. Multiplum von 4 vermehrt um 2		Vierte Klasse. Multiplum von 4 vermehrt um 1	
	Diff.		Diff.		Diff.		Diff.
Li = 7	4	Sr = 87	4	Helium = 2	12	Be = 9	56
B = 11	8	? = 91	8	N = 14	56	Zn = 65	20
F = 19	4	? = 99	4	Ga = 70	20	Rb = 85	16
Na = 23	4	Ru = 103	4	Yt = 90	16	? = 101	20
Al = 27	8	? = 107	8	Pd = 106	20	? = 121	56
Cl = 35	4	? = 115	4	Te = 126	56	? = 177	
K = 39	4	? = 119	4	Ta = 182	12		
? = 43	4	? = 123	4	Pt = 194			
? = 47	4	J = 127	4				
Va = 51	24	? = 131	24				
As = 75		? = 155					

Bei der Anordnung der zweit n Klasse fehlen in der Tabelle folgende Elemente: P, Mn, Co, Ni, Cu, Se, La, Os, Pb, Th. Die Atomgewichte derselben sind auch ein

Multiplum von 4, vermehrt um 3. Dagegen sind in der Tabelle zahlreiche Lücken. Diese Lücken scheinen Elementen zu entsprechen, welche sich in zwei andere Elemente gespalten haben. Letztere sind gerade diejenigen Elemente, welche in der Tabelle fehlen; z. B.:

$2 \times 43 = 31$ (P) $+ 55$ (Mn); $2 \times 47 = 31$ (P) $+ 63$ (Cu);
$2 \times 91 = 79$ (Se) $+ 103$ (Ru); $2 \times 99 = 59$ (Co) $+ 139$ (La);
$2 \times 115 = 59$ (Co) $+ 171$ (Thulium); $2 \times 119 = 7$ (Li) $+ 231$ (Th).

Dritte Klasse: Die Differenzen der Atomgewichte zeigen wieder eine merkwürdige Regelmäfsigkeit. — Vierte Klasse: Die Atomgewichte scheinen einer analogen Regelmäfsigkeit zu unterliegen, wie die der dritten Klasse. — Ba, welches auch zur vierten Klasse gehört, scheint durch Zers. eines einfachen Körpers mit dem Atomgewicht 101 entstanden zu sein:

$$2 \times 101 = 65 \text{ (Zn)} + 137 \text{ (Ba)}.$$

In der vorstehenden Zusammenstellung fehlen die Atomgewichte von Argon, Erbium, Holmium, Neodym, Praseodym, Terbium, Didym, Iridium und Niobium. Teils sind diese Elemente weniger bekannt, teils ihre Atomgewichte mangelhaft bestimmt. Endlich fehlen auch Zn u. Au. (Vgl. die Arbeit von Lorenz, S. 698. Der Ref.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 600—3. [19/10.*].) Hesse.

Th. Salzer, *Eine Krystallwassertheorie. IV.* (Forts. von S. 569.) Die neutralen Salze der mehrbasischen SS. binden mehr Krystallw., als die zugehörigen sauren oder basischen Salze. Dies erklärt sich daraus, dafs die Zahl der herzustellenden Verbb. zwischen Säureradikal und Metall bei den neutralen Salzen am gröfsten ist. Die Gültigkeit der Regel, dafs der Wassergehalt der neutralen Calcium- u. Bariumsalze von zweibasischen organischen SS. mit der räumlichen Entfernung der beiden Carboxyle voneinander wächst, ist der beste Beweis für die Richtigkeit der Anschauungen des Vf.'s. Von Salzen ringförmiger Dicarbonss. entsprechen 35 den Forderungen des Gesetzes, von dem nur 3—4 Ausnahmen bestehen. Die fumaroïden SS. müssen wasserreichere Calcium- und Bariumsalze geben, als die maleïnoiden SS., weil bei letzteren die Carboxylgruppen einander näher liegen. In sehr vielen Fällen läfst sich thatsächlich der Nachweis bringen, dafs dieser Forderung der Theorie genügt wird; doch sind einige Ausnahmen von der Theorie noch nicht aufgeklärt, namentlich bei den Salzen der Citrakonsäure. (Pharm. Ztg. **41**. 694—95. 14/10. Worms.) Bodl.

A. Ponsot, *Über die Erniedrigung des Gefrierpunktes einer wässerigen Lösung.* (Bull. Soc. Chim. Paris **15**. 1073—78. — C. **96**. II. 569.) Bodländer.

A. Ponsot, *Präzisionskryoskopie; Erwiderung an Herrn Raoult.* In seiner letzten Mitteilung (S. 914) gesteht Raoult zu, dafs die wahre Gefrierpunktserniedrigung nur aus Verss. bestimmt werden kann, in denen der Konvergenzpunkt mit dem Erstarrungspunkt übereinstimmt. Indessen sind die Mittel, die Raoult anwendet, um die wahre Gefrierpunktserniedrigung zu erfahren, nicht zweckmäfsig. Namentlich ist zu wenig dafür gesorgt, dafs die oberen Teile des Gefriergefäfses vor Strahlung geschützt sind. Besonders aber bewirkt das allzu heftige Rühren eine Erhöhung der Konvergenztemperatur. Dafs das Gesetz von Blagden kein strenger Ausdruck der Thatsachen ist, ist sicher erwiesen. Die Gefrierpunktserniedrigung ist der Konzentration nicht genau proportional. Die Verss., die Raoult für die Richtigkeit seiner jetzigen Methode anführt, sind nicht genügend, weil dabei die Versuchsfehler von gleicher Gröfsenordnung sind, wie die Unterschiede zwischen Konvergenztemperatur u. Gefriertemperatur. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 551—59. [12/10.*].) Bodländer.

Arthur A. Noyes, *Bemerkung über das Gesetz der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Eisenchlorid u. Zinnchlorür.* Die von Kahlenberg (**94**. II. 76) untersuchte

Rk. ist, wie der Vf. früher (95. I. 872) dargethan hat, wegen der Veränderlichkeit der berechneten Konstanten der zweiten Ordnung als eine Rk. dritter Ordnung anzusehen. KORTRIGHT (95. I. 625) erklärt jene Veränderlichkeit durch die hydrolytische Spaltung der an der Rk. beteiligten Körper; nur die nicht hydrolysierten, elektrolytisch dissociierten Teile sind nach KORTRIGHT aktiv. Nun hat GOODWIN kürzlich festgestellt, daſs das Eisenchlorid bei der in Betracht kommenden Konzentration von 0,05 Mol. im Liter nur zu 2% hydrolysiert ist. Daraus ergiebt sich, daſs die von KORTRIGHT vorgeschlagene Deutung unhaltbar ist. (Z. Physik. Chem. 21. 16. 16/10.) BODL.

N. Zelinsky u. **S. Krapiwin**, *Über den elektrolytischen Zustand der Lösungen von Salzen und einiger Säuren in Methylalkohol.* Es wurden bei Verdünnungen von $v = 16$ bis $v = 1024$ und in einigen Fällen auch bei gröſseren Verdünnungen die Leitfähigkeiten einiger Stoffe in reinem, trockenem Methylalkohol, in W., in Methylalkohol mit 2% und mit 50% W. und in W. mit 2% Methylalkohol bestimmt. Zur Unters. gelangten: Kaliumbromid in Methylalkohol, in Methylalkohol mit 2% W., in Methylalkohol von 50% und in W. mit 2% Methylalkohol, Kaliumjodid in denselben Lösungsmitteln, Ammoniumbromid und Ammoniumjodid in reinem und in 50%igem Methylalkohol u. in W., ferner in W. u. in Methylalkohol, Kadmiumjodid, Tetramethylammoniumjodid, Tetramethylammoniumbromid, Tetraäthylammoniumjodid, Äthylmenthylamminchlorhydrid, $C_{10}H_{19}$.NH.C_2H_5.HCl, Äthylmenthylaminnitrat, Äthylendiamindichlorhydrid, $C_2H_4(NH_2)_2(HCl)_2$, Hydroxylaminchlorhydrid, Trimethylsulfinjodid, $(CH_3)_3SJ$ (auch in Äthylalkohol), Triäthylsulfinjodid, Zinndiäthyljodid, Zinntriäthyljodid, fumaroïde Dimethylbernsteinsäure, Oxalsäure, Jodsäure und Trichloressigsäure.

Die Jodide u. Bromide von Kalium u. Ammonium sind in methylalkoholischer Lsg. starke Elektrolyte. μ_{512} von Jodkalium ist in methylalkoh. Lsg. nur 28,79%, von Bromkalium nur 33,49% kleiner als in wss. Lsg. Die Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsgg. der Salze wird durch 2% W. um 5—7% erniedrigt, während durch 2% Methylalkohol die Leitfähigkeit der wss. Lsgg. um 1,67—4,56% erniedrigt wird. In

v	KBr A	KBr B	KBr C	NH_4Br A	NH_4Br B	NH_4Br C
16	123,1	—	59,82	127,2	65,43	61,16
32	127,5	69,02	62,46	131,8	72,73	63,81
64	130,5	76,70	65,36	135,3	79,56	66,04
128	132,9	83,60	67,11	138,6	85,80	67,45
156	136,4	88,96	69,26	141,2	90,88	68,32
512	140,2	93,26	70,53	143,5	94,99	69,10
1024	143,4	97,25	—	145,6	98,24	70,11

v	KJ A	KJ B	KJ C	NH_4J A	NH_4J B	NH_4J C
16	124,5	69,20	62,13	125,4	72,24	62,63
32	128,2	76,35	64,37	129,6	78,74	65,04
64	130,5	82,52	66,01	133,4	85,0	67,48
128	133,0	88,69	67,45	135,9	91,14	69,28
156	135,8	93,85	68,28	138,7	96,20	70,34
512	137,9	98,19	69,65	141,3	100,6	71,12
1024	140,9	102,2	70,55	143,7	104,7	71,57

50%ig. Methylalkohol ist die Leitfähigkeit kleiner als in reinem Methylalkohol oder in W. In vorstehender Tabelle ist A die Leitfähigkeit in W., B in Methylalkohol, C in 50%ig. Methylalkohol, v die Anzahl der Liter, die ein Grammmolekülgewicht enthalten.

Bei dem Kadmiumjodid wächst in methylalkoh. Lsgg. das Verhältnis der molekularen Leitfähigkeiten bei je zwei aufeinander folgenden Verdünnungen $\frac{\mu_{v'}}{\mu_v}$ bei zunehmender Verdünnung, während in wss. Lsgg. das Verhältnis abnimmt. Die Haloidsalze der tetrasubstituierten Ammoniumverbb., sowie das Chlorid und Nitrat von Äthylmenthylamin und Trimethylsulfinjodid und Triäthylsulfinjodid haben in methylalkoh. Lsg. nahezu das gleiche Leitungsvermögen wie in wss. Lsg. Salzsaures Hydroxylamin wird in wss. Lsg., wie aus dem raschen Anwachsen von $\frac{\mu_{v'}}{\mu_v}$ bei der Verdünnung hervorgeht, in S. und Base gespalten. Zinndiäthyljodid u. Zinntriäthyljodid verhalten sich in methylalkoh. Lsg. wie schwache Elektrolyte in wss. Lsg., d. h. sie folgen dem Verdünnungsgesetz. Oxals. und Jods. haben in methylalkoh. Lsgg. nur eine geringe Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit der Lsgg. von Trichloressigs. in Methylalkohol folgt dem Verdünnungsgesetz. Bei Jodkalium, Jodammonium, Bromkalium u. Bromammonium verhalten sich die molekularen Leitfähigkeiten in entsprechenden Verdünnungen der Lsgg. in Methylalkohol und W. wie 2 : 1. (Z. Physik. Chem. **21**. 35—52. 16/10. Moskau.) Bodländer.

G. Tammann, *Über die Lage der thermodynamischen Flächen eines Stoffes im festen und flüssigen Zustande.* Wenn man auf den Axen eines dreiaxigen rechtwinkligen Koordinatensystems die Volume, Drucke und Temperaturen abträgt und die Punkte im Raume fixiert, die bei gegebenen Drucken und Temperaturen die Volume eines bestimmten Körpers ausdrücken, so ist die durch diese Punkte gelegte Fläche die thermodynamische Fläche des Stoffes. Diese Fläche ist innerhalb jedes Aggregatzustandes kontinuierlich; doch tritt an der Grenze je zweier Aggregatzustände eine Diskontinuität auf. Vf. glaubt, dafs man diese Diskontinuität beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustande zum Verschwinden bringen kann, wenn man an Stelle der äufseren, manometrisch mefsbaren Drucke als Parameter die inneren Drucke wählt. Als inneren Druck bezeichnet Vf. den Wärmedruck, der durch die kinetische Energie der Moleküle erzeugt wird, und welcher gleich ist der Summe des äufseren Druckes und des der Anziehung der Moleküle gegen einander entsprechenden Molekulardruckes. Aus der Annahme einer Kontinuität der thermodynamischen Flächen des flüssigen und festen Zustandes bei Einführung des inneren Druckes als Parameter leitet Vf. bestimmte Folgerungen für die Lage der Kurven gleicher Temperatur (Isothermen), der Kurven gleichen Druckes (Isobaren) und der Kurven gleichen Volums (Isochoren) ab. Die Folgerungen bezüglich der Isothermen werden durch die Beobachtungen von Barus über die Volumänderung flüssigen und festen Naphtalins beim Schmelzpunkt unter verschiedenen Drucken qualitativ bestätigt. Auch bezüglich der Isobaren findet eine qualitative Übereinstimmung der Folgerungen aus dem Kontinuitätssatz statt mit den Erfahrungen von Petterson an Essigs. und Ameisens., von Hagen an Natrium und Kalium, von Kopp an Natriumthiosulfat und Phosphor, von Vicenti und Omodeï an Blei, Kadmium und Zinn und von Battelli und Palazzo an Naphtalin, *p*-Toluidin, Diphenylamin, Nitronaphtalin und Natriumphosphat. Ausnahmen bilden das W. und die verschiedenen Modifikationen des Ammoniumnitrats. Bezüglich des W. deutet Vf. die Abweichungen durch die Annahme, dafs Eis aus komplexen Molekülen $(H_2O)_n$, flüssiges W. unter 300° aus Gemischen von mindestens zwei Molekülarten bestehe. Aus den für die Isothermen fester und flüssiger Stoffe abgeleiteten Resultaten werden Schlüsse bezüglich der Schmelzdruckkurven gezogen. Wenn das Volum beim Übergang vom festen in den

flüssigen Zustand abnimmt, hat die Schmelzdruckkurve ein Maximum. Daſs ein solches thatsächlich eintritt, geht aus den Bestimmungen von DAMIEN am Naphtylamin hervor. Dasselbe hat bei ca. 80 Atmosphären Druck innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles bei der gleichen Temperatur zwei Schmelzdrucke. (Z. Physik. Chem. **21**. 17—34. 16/10.) BODLÄNDER.

H. Dreser, *Versuch, die Gröſse der Kraft zu berechnen, womit Äther und Chloroform im Zustande der Narkose von den Nervenzellen festgehalten werden.* VAN 'T HOFF hat in seinen Etudes des dynamique chimique (1884) eine Formel angegeben, nach der man den osmotischen Druck aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnen kann. Der in Atmosphären ausgedrückte osmotische Druck ist:

$$D = \frac{D_\mu \,.\, 2{,}3026}{D_g} \cdot \frac{T}{273} \cdot \log \frac{S_e}{S_s} .$$

D_μ ist D des Lösungsmittels im fl., D_g im festen Zustande, S_e die Dampfspannung des Lösungsmittels, S_s die Dampfspannung der Lsg. Der für die Chloroformnarkose günstigste Partialdruck des Chloroforms in der eingeatmeten Luft ist 14,194 mm. Dies ist aber auch die Spannung des Chloroformdampfes aus der Nervensubstanz nach Einatmung des Gemisches. Da die Dampfspannung des reinen Chlf. bei der nämlichen Bluttemperatur von 35° 301,3 mm beträgt, berechnet sich der osmotische Druck des Chlf. in der Lsg., wenn man das Chlf. als Lösungsmittel, die Nervensubstanz als gelöste Substanz auffaſst zu 982,4 Atmosphären. Für das Optimum der Äthernarkose ist der Partialdruck 45,844 mm. Mithin ist der osmotische Druck des Ä., resp. die Kraft, mit der der Ä. von der Nervensubstanz zurückgehalten wird, 703,6 Atmosphären.

[Die Berechnung läſst sich nicht mit Sicherheit durchführen, da die Gasgesetze zweifellos in einer Lsg. keine strenge Geltung mehr besitzen, in der der osmotische Druck so hoch ist, resp. in der, wie in dem Beispiel des Chlf., die Anzahl der gelösten Moleküle dreimal so groſs ist, als die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels. Ref.] (Z. Physik. Chem. **21**. 108—12. 16/10. Göttingen.) BODLÄNDER.

R. Krickmeyer, *Beiträge zum Isomorphismus der Alkalisalze.* Nach der von RETGERS angewandten Methode der Züchtung, Auslese und Bestimmung des D. der Krystalle wurde die Mischbarkeit mehrerer Alkalisalze untersucht. *Kaliumalaun* bildet mit *Ammoniumalaun* Mischkrystalle, deren D. sich nach der Mischungsregel aus der in Volumprozenten ausgedrückten Zus. berechnen läſst. D^{20}. des reinen Kaliumalauns ist 1,757 ± 0,001, des reinen Ammoniumalauns 1,645. Es wurden Mischkrystalle mit 81, 63, 53, 38, 25, 19 und 12% Ammoniumalaun auf D. untersucht; die berechneten D. wichen um höchstens 0,004 von den gefundenen ab. Von den *monoklinen Doppelsalzen mit 6 Molekülen Wasser* wurden untersucht: $K_2SO_4.ZnSO_4.6H_2O$, D^{22}. 2,252 ± 0,001, $(NH_4)_2SO_4.ZnSO_4.6H_2O$, D^{19}. 1,937 ± 0,003, $K_2SO_4.NiSO_4.6H_2O$. D^{20}. 2,244 ± 0,002, $(NH_4)_2SO_4.NiSO_4.6H_2O$, D^{20}. 1,929 ± 0,003, $K_2SO_4.CoSO_4.6H_2O$, D^{20}. 2,218, $(NH_4)_2SO_4.CoSO_4.6H_2O$, D^{18}. 1,905 ± 0,003, $K_2SO_4.MnSO_4.6H_2O$, D^{20}. 2,234 ± 0,002, $(NH_4)_2SO_4.MnSO_4.6H_2O$, D^{18}. 1,837 ± 0,003. Die Zinkdoppelsalze des Kaliums und Ammoniums mischen sich zwar in allen Verhältnissen, aber es konnten nicht von allen Mischungen genügend groſse, geeignete Krystalle erhalten werden. Gleiches gilt von den Nickeldoppelsalzen u. den Kobaltdoppelsalzen. Die D. der Zwischenglieder lieſsen sich immer aus den D. der Endglieder und der Zus. mit einem maximalen Fehler von 0,025 berechnen.

Chlorkalium hat D^{20}. 1,994 ± 0,003, *Chlorammonium* D^{22}. 1,532 ± 0,001. Die beiden Salze mischen sich nur in beschränktem Maſse. Es wurden aus den etwas Eisenchlorid enthaltenden Lsgg. beider Salze nur Würfel vom D. 1,976 erhalten, aus denen sich ein Gehalt von 3,02% NH_4Cl und 96,98% NaCl berechnet, und daneben

Krystalle vom Habitus des Salmiaks. Diese Krystalle enthalten 3,24% KCl und 96,76% NH_4Cl. Daraus berechnet sich D. 1,544, welcher Wert genau mit dem gefundenen übereinstimmt. Durch Krystallisation bei 95° gelang es, Mischkrystalle zu erhalten, deren D^{20}. zwischen 1,971 und 1,945 lag. Eine Analyse dieser Krystalle konnte ihrer Kleinheit wegen nicht vorgenommen werden. Die D. ergaben aber einen Maximalgehalt der Krystalle von 8,35% KCl. Es geht hieraus hervor, dafs die Mischbarkeit der Stoffe im festen Zustand mit der Temperatur zunimmt. Von den *primären Phosphaten* hat KH_2PO_4 D^{20}. 2,338 ± 0,002, $NH_4H_2PO_4$ D^{19}. 1,803 ± 0,001. Es wurden nur Mischkrystalle mit höchstens 5,5% KH_2PO_4 erhalten, während Mischkrystalle mit vorwiegendem Kaliumgehalt nicht dargestellt werden konnten. Die *neutralen Tartrate von Kalium und Ammonium*, $K_2C_4H_4O_6$ + $^1/_2H_2O$, D^{20}. 1,995 ± 0,002, und $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, D^{20}. 1,608 ± 0,002 geben weder Mischkrystalle, noch Doppelsalze.

Es ist mehrfach die Ansicht ausgesprochen worden, dafs zwar in den einfacheren Salzen Kalium und Natrium sich nicht isomorph vertreten können, wohl aber in den komplizierteren Salzen, namentlich in den Alaunen. Natriumalaun hat D^{20}. 1,675 ± 0,001, Kaliumalaun D^{20}. 1,757. Aus Lsgg. beider Salze schieden sich nebeneinander schöne Krystalle von reinem Kaliumalaun und von reinem Natriumalaun aus, die auch nicht durch Spuren des anderen Alauns verunreinigt waren. Kalium- und Natriumalaun sind also durchaus nicht mischbar. Dafs der Wassergehalt beider Alaune den allgemein angenommenen Formeln entspricht, wurde durch besondere Bestimmungen dargethan. Auch aus Lsgg., die *Natriumzinksulfat*, $Na_2SO_4.ZnSO_4.4H_2O$, D^{20}. 2,511 ± 0,001, neben *Kaliumzinksulfat*, $K_2SO_4.ZnSO_4.6H_2O$, D^{22}. 2,252, enthielten, wurden keine Mischkrystalle erhalten. *Bromnatrium*, NaBr. $2H_2O$, D^{20}. 2,176 ± 0,003, und *Bromkalium*, KBr, D^{20}. 2,756 ± 0,003, geben auch bei 95° aus alk. Lsg. keine Mischkrystalle, wiewohl das Bromnatrium bei dieser Temperatur in wasserfreien Würfeln krystallisiert. Lsgg. von *Chlornatrium*, D^{20}. 2,174 ± 0,003, und *Chlorkalium*, D^{20}. 1,994, geben weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 95° Krystalle mit auch nur spurenweiser Mischung der Salze. Ebensowenig bilden Natriumalaun mit Ammoniumalaun, Chlornatrium mit Salmiak Mischkrystalle. Die aus gemischten Lsgg. beider Salze erhaltenen Natriumsalze zeigten bei der Prüfung mit dem Nessler'schen Reagens auch nicht eine spurenweise Beimengung von Ammoniumsalzen.

Auch aus Lithiumsalzen und Natriumsalzen konnten keine Mischkrystalle erhalten werden. Lithiumsulfat, $Li_2SO_4.H_2O$, hat D^{20}. 2,054 ± 0,004; das bei 95° erhaltene wasserfreie Natriumsulfat hat D^{20}. 2,671 ± 0,001. Weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 95° wurden Mischkrystalle oder Molekülverbb. erhalten. Die Darst. des bei 50° krystallisierenden Doppelsalzes $NaLiSO_4$ wurde nicht versucht. Auch Lithiumnitrat bildet keine Mischkrystalle mit Natriumnitrat; letzteres Salz hat D^{20}. 2,267 ± 0,001. Chlornatrium krystallisiert aus Lsgg., die auch Chlorlithium enthalten, ohne jede Beimengung des letzteren Salzes. Es wurde noch geprüft, ob Lithiumsulfat mit Kaliumsulfat, Chlorlithium mit Chlorkalium Mischkrystalle bildet. Auch hier war der Erfolg negativ. Kaliumsulfat hat D^{20}. 2,670 ± 0,001; das Kaliumlithiumsulfat, $KLiSO_4$, hat D^{20}. 2,392. (Z. Physik. Chem. **21**. 53—89. 16/10. Dorpat. Mineralog. Inst.) Bodländer.

Paul Lemoult, *Thermische Untersuchungen über das Cyanamid.* Das Cyanamid wurde durch Entschwefelung von Sulfoharnstoff mittels Quecksilberoxyd dargestellt und aus der Lsg. durch Eindampfen abgeschieden. Um es von dem dabei entstehenden, bei 205° schm. Dicyandiamid und von anderen Verunreinigungen zu befreien, wurde es geschmolzen (F. 42°) und durch Baumwolle filtriert. Die Analyse bestätigte die Formel $CNNH_2$, welche sich auch aus der kryoskopischen Bestimmung

ergab. Die molekulare Verbrennungswärme des Cyanamids ist 171,5—171,78 Cal., seine Bildungswärme aus den Elementen —8,2 bis —8,4 Cal. Das Cyanamid ist also eine endotherme Verb., was seine leichte Zersetzbarkeit erklärt. Die molekulare Lösungswärme ist —3,59 Cal. Die Bildungswärme aus Sulfoharnstoff ist +25,2 Cal.:

$$\underset{20,9}{CS(NH_2)_2} \text{ gelöst } + \underset{21,5}{HgO} = \underset{10,6}{HgS} + \underset{69}{H_2O} + \underset{-12}{CN_2H_2} \text{ gelöst } +25,2 \text{ Cal.}$$

Bei der Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff durch Wasseraufnahme werden 20,2 cal. frei. In SS. l. sich Cyanamid mit derselben Wärmetönung wie in W. Dagegen findet eine Wärmeentw. bei der Auflösung in Alkalien statt. Fügt man zu einem Molekül gelösten Cyanamids ein Molekül gelöstes Ätzkali, so ist die Wärmeentwickelung 3,72 cal.; Zusatz eines zweiten Moleküls Ätzkali erhöht die Wärmeentw. nur um 0,1 cal. Bei Ätznatron sind die Verhältnisse die gleichen; die Neutralisationswärme ist hier +3,6 cal. In Ammoniak ist die Neutralisationswärme +1,38 cal. In wss. Lsg. vermag sich Cyanamid also nur mit einem Äquivalent einer Base zu verbinden. Das Dinatriumsalz des Cyanamids wird durch W. in das Mononatriumsalz und Ätznatron gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 559—67. [12/10*.].)

BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

A. Hantzsch und **Ludwig Kaufmann**, *Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure.* Die von MAUMENÉ entdeckte und besonders von DIVERS, ZORN und VAN DER PLAATS untersuchte untersalpetrige Säure HON : NOH (Diazosäure nach W. WISLICENUS) wurde von Vff. wegen ihrer Beziehungen teils zu den eigentlichen Diazoverbb., teils zu dem Nitramid $NH_2 . NO_2$ (THIELE), seinem Isomeren, studiert.

Bildung der Hyponitrite. Die Bildung der untersalpetrigen S. ist sowohl durch Red. der ihr vorausgehenden, als auch durch Oxydation der ihr folgenden Glieder der Reihe der Reduktionsprodd. der Salpeters. möglich:

$$HNO_3, \ HNO_2, \ (HNO)_2, \ NH_3O, \ NH_3.$$

Vff. verbesserten die ZORN'sche Darstellungsmethode der untersalpetrigen S. resp. des *Silbersalzes*, AgNO (gelb; explodiert entgegen der Angabe von VAN DER PLAATS nicht), welches sie durch Einw. ($^3/_4$ Std. rühren) tropfenweise zugegebenen fl. Natriumamalgams (16 g Na auf 2500 g Hg) auf eine Lsg. von Natriumnitrit (20 g; käufl.) und Natriumhydroxyd (10 g) in W. (200 ccm), Zusatz von Salpeters. bis fast zur neutralen Rk., Oxydation von etwas entstandenem Hydroxylamin mittelst Quecksilberoxyd, genaues Neutralisieren mit HNO_3 und schliefslich Fällen mit $AgNO_3$ darstellten. Die Reinigung des gelben Nd. geschah durch wiederholtes Lösen in Salpeters. (sehr verd.; 0°) und Fällen mit Ammoniak. Vff. halten diese Methode für einfacher und billiger, als jene von PILOTY beschriebene, welche auf der glatten Spaltung der Benzsulfhydroxamsäure in Benzsulfinsäure und untersalpetrige Säure beruht. Aus dem Silberhyponitrit gewannen Vff. (s. a. PILOTY, S. 241) durch Eintragen desselben in äth. Salzs. (absolut wasserfrei) unter Kühlung und bei rascherem Verdunsten des Ä. (peinliches Fernhalten von Feuchtigkeit und sauren Dämpfen) die freie *untersalpetrige Säure*, $H_2N_2O_2$ (weifse, sehr explosive Krystallblättchen; zerfliefslich an der Luft; ll. in Ä.; zll. in A., Chlf., Bzl.; wl. in Lg.; sehr schwache Säure etwa von der Gröfsenordnung der Kohlens.; Leitfähigkeit: $\mu = \infty 3$ für $v = 64$. Dafs dieselbe eine sehr schwache S. ist, ergiebt sich teils aus dem molekularen Leitungsvermögen, teils daraus, dafs sie bei sehr grofser Verdünnung (Molekulargewicht in 3000 Litern) nicht merklich in Ionen gespalten ist. Hierin und in dem Verhalten der untersalpetrigen S.,

bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator nur zur Hälfte titriert zu werden, besteht eine Analogie derselben mit der Kohlens.:

$$CO<^{OH}_{OH} \text{ und } N_2<^{OH}_{OH}; \quad CO<^{ONa}_{OH} \text{ und } N_2<^{ONa}_{OH}.$$

Die untersalpetrige S. zerfällt hauptsächlich in Stickoxydul und W. und ferner infolge einer Nebenreaktion in salpetrige S. und Ammoniak:

$$3\,N_2O_2H_2 = 2\,N_2O_3 + 2\,NH_3.$$

Bei Luftzutritt findet noch Oxydation zu Salpeters. statt. Es zeigte sich hierbei eine allmähliche Zunahme der Werte der Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Zeit, was wohl durch die allmählich eintretende Nebenreaktion veranlafst ist — ein Beispiel von der katalytischen, bezw. beschleunigenden Wirkung der Wasserstoffionen. Ferner zeigte es sich, dafs die Geschwindigkeit des Zerfalls proportional der Menge des zerfallenden Körpers abnimmt. Mit diesen Zerss. stehen die Rkk. der untersalpetrigen S. im Einklang, indem Lsgg. derselben mit Jodkaliumstärkelsg. allmählich immer stärker Blaufärbung erzeugen, ferner auch mit Diphenylamin intensive Blaufärbung, mit Eisensulfat den bekannten braunen Ring geben.

Salze: 1. *Ammoniumhyponitrit*, $NH_4.O.N:N.OH$ (F. 64—65° unter stürmischer Zers.; weifs; ll. in W. mit alkal. Rk.), erhalten aus der S. (absol. äth. Lsg.) mittels NH_3 (trocken; Kühlung); aus der wss. oder alkoh. Lsg. durch Abdunsten infolge Zersetzens nicht mehr gewinnbar. 2. *Benzylhyponitrit*, $C_7H_7ON:N.OC_7H_7$ (F. 43—45° unter Zers.; explodiert beim raschen Erhitzen bei 60° und beim Reiben; Blätter aus leichtflüchtigem Lg.; ll. in A., Ä., wl. in Lg.; flüchtig), erhalten aus dem Silbersalz mittels Benzyljodid (äth. Lsg.); nach der Gleichung gespalten:

$$C_6H_5.CH_2ON:NOCH_2C_6H_5 = C_6H_5.CH_2OH + C_6H_5.CHO + N_2.$$

3. *Saures Natriumsalz*, $NaHN_2O_2$ (s. o.), sehr unbeständig. 4. *Normales Natriumsalz*, $Na_2N_2O_2$ (Rk. stark alkalisch; molekulare Leitfähigkeit für $v = 64$ und $t = 0°$ ist $\mu = \infty 112$), erhalten aus der S. mittels NaOH. Der hohe Wert für μ weist auf eine sehr weit gehende hydrolytische Spaltung hin.

Vergleich des Nitramides mit der untersalpetrigen Säure. Das Nitramid $H_2N_2O_2$ zeigt in wss. Lsg. dasselbe Molekulargewicht, wie die untersalpetrige S. und kann daher nur sehr wenig dissociiert sein. Nach der Leitfähigkeit: $\mu = \infty 2$ bei $v = 32$ und $t = 0°$ ist das Nitramid eine sehr schwache S., und zwar noch etwas schwächer als die untersalpetrige S. ($\mu = \infty 3$). Das Nitramid ist im freien Zustande aber erheblich beständiger als letztere, indem die Leitfähigkeit unter dem Einflufs des Wechselstromes konstant bleibt. Beide Isomeren konnten bis jetzt noch nicht in einander umgelagert werden. (Liebig's Ann. **292**. 317—40. 15/9. [27/7.]

Wachter.

A. Hantzsch, *Zur Isomerie der Verbindungen $N_2O_2H_2$*. Nach J. Thiele (**96**. I. 301) wird Urethan in Nitrourethan, dann in nitrocarbamins. Kalium und endlich in Nitramid nach folgenden Formeln verwandelt:

$$COOC_2H_5.NH_2 \quad COOC_2H_5.NH.NO_2 \quad COOK.NK.NO_2 \quad [NK_2.NO_2] \quad NH_2.NO_2.$$

Letzteres wäre sonach ein Strukturisomeres der untersalpetrigen S., und die Isomerie selbst ein eigentümlicher Fall rein anorgan. Strukturverschiedenheit.

Vf. hält beide Verbb. für stereoisomer, welche Ansicht sich auf folgende zwei Sätze gründet:

1. Die nicht sauren Verbb. CH_4 und NH_3 werden durch Einführung negativer, sauerstoffhaltiger (an sich ebenfalls nicht saurer) Gruppen, wie $COOC_2H_5$, CO, NO,

NO_2, u. a. an sich nicht zu SS. Wenn derartige Körper scheinbar als SS. fungieren, so leiten sich diese SS., bezw. Salze von einem hydroxylhaltigen Isomeren des ursprünglichen Substitutionsprod. ab, so daſs in derartigen Salzen das Metall nicht an Kohlenstoff, bezw. Stickstoff, sondern am Sauerstoff gebunden ist.

2. Strukturisomerie, bezw. die Existenz von scharf gesonderten Isomeren mit verschiedener Atomverkettung ist bei anorganischen Molekülen, bezw. im anorgan. Teile organischer Moleküle noch niemals sicher nachgewiesen worden, wohl aber wurde bei solchen Verbb. Stereoisomerie, bezw. die Existenz scharf gesonderter Stereoisomerer festgestellt.

Ad Nachweis des ersten Satzes: Isoliert wurden zwei Isomere von folgenden Eigenschaften:

Echtes Keton (bezw. Aldehyd)	Echtes Enol (Hydrat)
$-CH_2-CO$	$-CH{=}C(OH)$
indifferent	sauer (salzbildend);

ferner zwei isomere Phenylnitromethane:

Echter Nitrokörper	Iso-Nitrokörper
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$	$C_6H_5(CHNO) \cdot OH$
indifferent	sauer (salzbildend).

Hinsichtlich der Verbb.:

Echtes Nitrosamin	Iso-Nitrosamin (Diazohydrat)
$R \cdot NH \cdot NO$	$R \cdot N:NOH$

konnte ersteres nicht isoliert werden u. ist für letzteres die Hydratformel (Isodiazohydrat) indirekt nachgewiesen.

Ad Nachweise für den zweiten Satz: Thatsachen sprechen dafür, daſs die Strukturisomerie nur für die Kohlenstoffverbb. typisch ist, und daſs die Stereoisomerie für die Verbb. der übrigen Elemente als normal erscheint. Die Annahme einer anorganischen Strukturisomerie erscheint demnach ohne Analogie, und sind auch schon die Gründe zur Aufstellung der Nitramidformel $NO_2 \cdot NH_2$ nicht beweiskräftig.

Das sogenannte Nitramid besitzt nach Vf., wie die untersalpetrige S., die Strukturformel $HON:N.OH$; sie sind daher als Hydrate des Stickoxyduls strukturidentisch und stereoisomer:

$$\begin{array}{c} HO \cdot N \\ \| \\ HO \cdot N \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} HO \cdot N \\ \| \\ N \cdot OH \end{array}$$

Syndiazohydrat (Nitramid) — Antidiazohydrat (untersalpetrige S.)

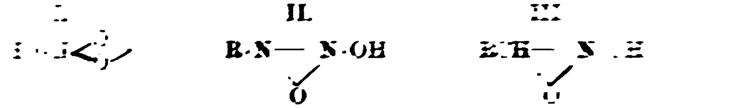
Die Hydratformel des Nitramids erklärt den direkten leichten Zerfall, das physikalische und chemische Verhalten (Löslichkeit, saure Natur), die Ähnlichkeit mit der untersalpetrigen S. in Bezug auf Löslichkeit in W. etc. Für die Synkonfiguration des Nitramids spricht der leichte Übergang in Stickoxydul, der schwächer saure Charakter im Vergleich zur untersalpetrigen S.

Das Nitrourethamethan bildet sich nach der Gleichung:

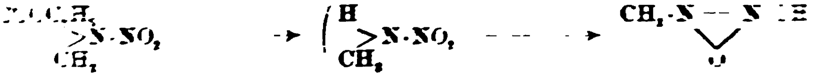
$$COOC_2H_5 \cdot NH_2 + \underset{\diagdown\,\diagup \atop O}{O{-\!\!-}N \cdot OH} = H_2O + \underset{\diagdown\,\diagup \atop O}{COOC_2H_5 \cdot N{-\!\!-}N \cdot OH}.$$

Die für die Salpeters. gebräuchliche Strukturformel $HO \cdot N{\lessgtr}{O \atop O}$ ist nicht bewiesen, und dürfte jene mit dreiwertigem Stickstoff (I.) zweckmäſsiger sein, indem

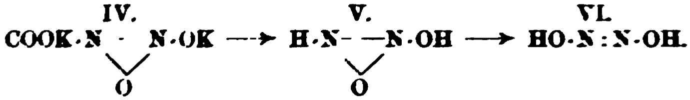
[illegible] Formeln der primären Nitramine [illegible] und der [illegible] [illegible] von Bethe [illegible] den [illegible] gefunden und damit den Dreiring der [illegible] [illegible] der [illegible] enthalten,



[illegible] Gruppierung wird sich beim Ersatz der Gruppe $CO_2C_2H_5$ [illegible] Nitramin durch den beweglichen Wasserstoff [illegible] der Komplex $NHNO_2$ entstehen sollte Franchimont's [illegible] [illegible]:



Beim Übergang des aus Nitrourethanmethan erhaltenen [illegible] IV in „Nitramid" würde sich für dieses primär die Dreiringformel V. ergeben. [illegible] gehen jedoch auch die noch nicht in der stabilen Gruppierung N·OH [illegible] Atome in diese über (VI.), wodurch unter Vermeidung [illegible] Strukturisomerie ein Diazohydrat von völlig symmetrischer Struktur entsteht, [illegible] N_2O und H_2O zerfällt.



Endgültig kann die Konstitution der isomeren Verbb. $N_2O_2H_2$ erst nach Entscheidung der Frage über die Natur der isomeren Verbb. $R·N_2O_2H$ bestimmt werden. (Liebig's Ann. **292**. 340—58. 15/9. [27/7.]) Wachter.

H. M. Goodwin, *Über die Hydrolyse des Eisenchlorids.* Verdünnt man Lsgg. von Eisenchlorid und mifst die Leitfähigkeit, so erhält man von einer bestimmten Konzentration an unmittelbar nach der Verdünnung keine konstanten Werte. Vielmehr nimmt die Leitfähigkeit langsam mit der Zeit zu und erreicht erst nach längerer Zeit einen Grenzwert. Hand in Hand mit dieser Zunahme der Leitfähigkeit geht auch eine Zunahme der Färbung von farblos in gelbrot und braunrot. Wurden Eisenchloridlsgg. mit 0,101 Grammmolekül im Liter bis auf 0,001 58 verdünnt, so wurde die Leitfähigkeit einige Minuten nach der Verdünnung konstant, und die Farbe zunehmend blasser. Die Verzögerung trat erst ein, als Lsgg. von 0,002 42 Mol. weiter verdünnt wurden. Aus den Versuchen ergab sich, dafs die molekulare Leitfähigkeit der verdünnten Lsgg. mit der Zeit wächst. Die Geschwindigkeit der Zunahme wächst schnell mit der Verdünnung. Bei einer Lsg. von 0,000 101 Mol. stieg die molekulare Leitfähigkeit in $2^1/_2$ Stdn. von 759 auf den Grenzwert 1100, während für eine Lsg. von 0,001 211 noch nach einem Monat nicht der Grenzwert erreicht wurde. Die Zunahme der Leitfähigkeit beginnt nicht sofort nach der Verdünnung. Je konzentrierter die Lsg. ist, um so länger dauert es, bis die Zunahme der Leitfähigkeit und der Farbe beginnt. Die dazu erforderliche Zeit beträgt bei Lsgg. von 0,0006 Mol. eine Minute, bei 0,0012 Mol. 15 und bei 0,0024 Mol. 45 Minuten. Hat die Rk. begonnen, so nimmt sie zuerst langsam, dann schneller zu, erreicht eine gröfste Geschwindigkeit und fällt dann ab, bis sie aufhört. Bei konzentrierteren Lsgg. von 0,004—0,03 Mol. ist eine sehr geringe Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit zu konstatieren; hierbei

zeigt sich, dafs wenn die Zunahme der Leitfähigkeit beginnt, die Lsg. trübe wird, so dafs in den konzentrierteren Lsgg. mit der Zeit ein schwerer gelber Nd. auftritt. Dies rührt nicht von einem Einflufs der Glassubstanz her, da auch in ausgedämpften Flaschen aus Jenaer Glas dieselbe Erscheinung auftritt.

Zur Erklärung der Erscheinungen nimmt der Vf. an, dafs eine Hydrolyse des Eisenchlorids stattfindet. Dieselbe ist aber nicht vollständig, sondern erfolgt zunächst nach dem Schema:

$$Fe^{\cdots} + H_2O = FeOH^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}.$$

Die Leitfähigkeit nimmt unmittelbar nach der Verdünnung wegen des Unterschiedes in der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes und des Ferriions schneller zu, als der Zunahme der elektrolytischen Dissociation entspricht. Die nahezu oder ganz farblosen FeOH-Ionen gehen dann allmählich in kolloidales Eisenhydroxyd über:

$$xFeOH^{\cdot\cdot} + 2xOH' = (FeO_3H_3)_x.$$

Wahrscheinlich beschleunigt das kolloidale Eisenhydroxyd die Bildung weiterer Mengen desselben, und dadurch erklärt sich die Zunahme der Geschwindigkeit in verdünnten Lsgg.

Unter den gemachten Annahmen läfst sich der Wert der hydrolytischen Dissociation aus der Leitfähigkeit und aus dem Gefrierpunkt der Lsgg. bestimmen.

In den Lösungen von Eisenchlorid findet elektrolytische Dissociation statt nach der Gleichung:

$$FeCl_3 \rightleftarrows Fe^{\cdots} + 3Cl',$$

und aufserdem hydrolytische nach der Gleichung:

$$FeCl_3 + H_2O \rightleftarrows FeOH^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + 3Cl'.$$

Aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen von Cl, H, Fe und FeOH ergiebt sich die Leitfähigkeit, wenn die Dissociationsgrade bei den Dissociationen bekannt sind. Eine andere Beziehung zwischen den Dissociationsgraden folgt aus der Gefrierpunktserniedrigung. Daher lassen sich auch die beiden unbekannten Dissociationsgrade aus Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung berechnen. Die Berechnung aus den 10 Minuten nach der Verdünnung beobachteten Werten der Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung ergiebt in Übereinstimmung mit der Erfahrung, dafs 10 Minuten nach der Verdünnnng von 100 Mol. Eisenchlorid in einer Lsg. von 0,3 Mol. 73 elektrolytisch und keines hydrolytisch gespalten ist, dafs dagegen in Lsg. von 0,0015 Mol. fünf elektrolytisch und 91 hydrolytisch gespalten sind. Würde man aber annehmen, dafs die Hydrolyse direkt nach der Gleichung erfolgt:

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^{\cdot} + 3Cl',$$

so würde sich aus den Zahlen ergeben, dafs in einer Lsg. von 0,0015 Mol. nur 31 % hydrolysiert seien, und dafs die Hydrolyse bei weiterer Verdünnung sehr langsam zunimmt; dieser Schlufs würde der direkten Beobachtung widersprechen. Dafs die Ionen $FeOH^{\cdot\cdot}$ infolge ihres Überganges in kolloidales Eisenhydroxyd allmählich ganz aus der Lsg. verschwinden, geht daraus hervor, dafs die Endwerte der äquivalenten Leitfähigkeit nach der Bildung des Kolloids auf 370, d. h. den Wert von μ_∞ für Salzs. steigen. (Z. Physik. Chem **21**. 1—15. 16/10. Boston. Inst. of Technologoy.)

BODLÄNDER.

William L. Dudley, *Nicolo-Nicolihydrat*, $Ni_3O_4 . 2H_2O$. Schmilzt im Ni-Tiegel bei Rotglut Na_2O_2, so treten in der Schm. schwarze glänzende Krystalle auf, die zuerst durch sd. W., darauf durch 50stündige Extraktion mit W. im SOXHLET-App. von NaOH befreit werden müssen. Die Kryst. lassen sich bei 110° trocknen und

[illegible] Ni leicht trennen. Dieselben sind [illegible] mit [illegible] graphitartigem Habitus. Sie l. sich in [illegible] entw. Cl, H_2SO_4 und HNO_3 dagegen O. [illegible] Lsg. D^{17}. 3,4115. Bis 130° ist die Verb. [illegible] um bei 240° wieder konstant zu [illegible] ab. und es verbleibt NiO, während bei [illegible] — N. wird durch schm. Na_2O_2 ebenso wie Por- [illegible] Die Verb. $Ni_3O_4.2H_2O$ entspricht voll- [illegible] $2H_2O$, das aus Co_3O_4 (erhalten durch [illegible] Stehenlassen gebildet wird. (J. Amer. [illegible] Vanderbilt-Univ.) HEFELMANN.

[illegible] *[illegible] Mercurichlorthiocyanat.* HERTY hatte [illegible] Bleijodochlorid, PbJCl, keine wahre [illegible] $PbCl_2$ ist. Dagegen ergab sich, dafs Mc. [illegible] Verb. darstellt, welcher die Formel [illegible] J. Amer. Chem. Soc. **18.** 906—8. Okt. [illegible]

HEFELMANN.

[illegible] Chemie.

[illegible] *[illegible] chemischen Zusammensetzung des ruhenden* [illegible] vegetabilischen Objekten sind die chemischen [illegible] verteilt, vielmehr in den verschiedenen Organen [illegible] Man findet deshalb in den einzelnen Organen die [illegible] und Reinheit, was ihre Isolierung und ihren [illegible] der Nachweis der Lokalisation eines Stoffes in einem [illegible] von Wichtigkeit, insofern er Aufschlufs über [illegible] die lebende Pflanze giebt. Umgekehrt kann auch [illegible] eines Organs oft Aufschlufs über die Bedeutung [illegible] Die Isolierung der Weizenkeime ist verhältnis- [illegible] ja im Müllereiprozefs vielfach die Weizen- [illegible] den Keimen befreit werden. Das vom Vf. zur [illegible] einer Mühle und war durch Kleie und Endo- [illegible] Durch Absieben wurde der gröfste Teil der Bei- [illegible] gröfsten Teil aus den isolierten Keimen (Wurzel [illegible] Scutellum in der Regel fehlte, bestehendes Prod. [illegible] Unters. wurde das Material mit Lupe und Mikro- [illegible] quantitative Untersuchungsresultate des Weizen- [illegible] zusammen:

[illegible]	35,24 %
[illegible]	
[illegible]	13,51 %
[illegible]	1,71 %
[illegible]	24,34 %
[illegible] Invertinähnliches Ferment .	
[illegible]	4,82 %

[illegible] Resultate" verbreitet sich Vf. zum Schlufs über [illegible] chemischen Funktionen der einzelnen dieser Be-

standteile. (Landw. Ver.-Stat. **47**. 449—470. 16/10. Zürich. Agrik.-chem. Labor. d. Polytechn.) HAEFCKE.

P. Solomin, *Über die Ausnutzung der sogen. „Kuttelflecke" im Darmkanal des Menschen.* Unter „Kuttelflecke" versteht man den in längliche Stückchen zerschnittenen Magen des Rindes; in manchen Gegenden werden auch Teile des Darmes als Kuttelflecke benutzt. In Norddeutschland sind es fast ausschliefslich Darm u. Netz, die, auf ähnliche Weise zubereitet, unter dem Namen „Kaldaunen" Verwendung finden. Vf. konnte wesentliche Unterschiede in der Ausnutzung der Kuttelflecke u. des Fleisches nicht herausfinden. Erheblich war nur die besondere Ausnutzung der Aschebestandteile in der Fleischperiode. In letzterer war die Menge der Chloride im Harn geringer, als in der Kuttelfleckperiode, was zweifellos mit gröfserem Reichtum der Kuttelflecke an Chloridverbb. zusammenhängt. Hingegen war die P_2O_5-Menge, die mit dem Harn ausgeschieden wurde, während der Fleischperiode nicht unerheblich gröfser, als in der Periode der Kuttelflecke. Soweit der Grad der Darmfäulnis aus dem Indicangehalt des Harns beurteilt werden kann, ergab die fortlaufende Unters. des Harns während der letzteren Periode und der Fleischperiode keinen Unterschied in dieser Richtung. Die Ausnutzung der Kuttelflecke im Darmkanal des Menschen ist eine durchaus befriedigende. (Arch. Hyg. **27**. 176—78. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Bourot und **Ferdinand Jean**, *Untersuchung über die Verdaulichkeit der Kokosbutter und der Kuhbutter.* Die Kokosbutter aus Cocos Nucifera wird im Ursprungsland (Indien und Afrika) im frischen Zustand als Nährfett verwendet. Da diese Butter aber sehr schnell ranzig wird, so kann sie in Europa als Nahrungsmittel nicht gebraucht werden. Neuerdings werden beträchtliche Mengen gereinigter Kokosbutter in den Handel gebracht, u. in diesem Zustand könnte dieselbe mit Margarine, Schweineschmalz etc. in Konkurrenz treten. Wegen der Wichtigkeit des betreffenden sehr billigen Prod. für die Ernährung haben die Vff. die Verdaulichkeit der Kokosbutter mit der von Kuhbutter eingehend verglichen. Im Oktober 1895 hatten Vff. 2 kg dieses gereinigten Fettes unter dem Namen Taline erhalten. Dasselbe hatte F. 31° u. enthielt nur 1,156% Glyceride löslicher SS., während gewöhnliche Kokosbutter F. 23° zeigt und ca. 7% l. Glyceride enthält. Nach sechs Monaten zeigte die Probe keine Ranzidität, der Gehalt an freien SS. hatte sich nur um 0,066% vermehrt. Mit diesem Prod. wurden daher Ernährungsverss. angestellt. Es ergab sich, dafs die Kokosbutter zu 98% verdaut wurde, gleichzeitig nahm der Mann, mit welchem der Vers. angestellt wurde, innerhalb der Versuchsperiode um 1 kg an Gewicht zu. — In einer zweiten Versuchsperiode wurden mit Kuhbutter analoge Verss. angestellt u. für dieselbe eine Verdaulichkeit von 95,8% ermittelt u. eine Gewichtsvermehrung von ebenfalls 1 kg konstatiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 587—90. [19/10.*].) HESSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Backhaus, *Über Methoden, die Kuhmilch der Frauenmilch ähnlicher zu machen.* Vf. weist zunächst auf die zwischen Frauenmilch und Kuhmilch bestehenden Verschiedenheiten hin. Neben den Unterschieden in der quantitativen Zus. in bezug auf Fett, Milchzucker, Eiweifsstoffe und Salze bestehen auch qualitative Unterschiede in bezug auf diese Stoffe. Besonders wichtig ist das Verhältnis von Albumin zu Caseïn. In der Kuhmilch ist dasselbe = 1 : 6, während dasselbe, wie Vf. nachweist, in dem anzustrebenden der Frauenmilch ähnlichen Milchpräparat = 1 : 0,4 sein soll, d. h. in der Kuhmilch ist im Verhältnis zu dem Albumin 15-mal mehr Caseïn enthalten, als es für Säuglingsernährung zweckmäfsig ist. Dies ist der Hauptpunkt, auf den Vf.

ganz besonders Gewicht legt und bei der Ausarbeitung seines Verf. ganz besonders berücksichtigt hat. Nach einer kurzen gruppenweisen Besprechung der seither gemachten Vorschläge zur Veränderung der Kuhmilch auf die Beschaffenheit der Frauenmilch geht Vf. näher auf sein Verf. (**95**. II. 729) ein. (J. Landw. **44**. 279—98. 16/10. Göttingen.) HAEFCKE.

A. Devarda, *Über die Prüfung der Labpräparate und die Gerinnung der Milch durch Käselab.* Unter Wirkungswert einer Labfl., bezw. eines Labpulvers, versteht man die Anzahl Raumteile frischer, normaler, amphoter reagierender Milch, welche durch einen Teil Labpräparat bei 35° C. in genau 40 Minuten zum Gerinnen gebracht werden. Bei Labpulver werden Gewichtsteile, bei Labfl. Volumenteile gegenüber Milch verstanden. Nach SOXHLET ist die Menge Milch v, welche unter sonst gleichen Umständen durch Lab zum Gerinnen gebracht wird, immer proportional der angewendeten Labmenge l und der Einwirkungsdauer des Fermentes auf die Milch (Gerinnungszeit) t; Wirkungswert $= w$; $\frac{w}{w_1} : \frac{v}{v_1} = 1 : \frac{l\,t}{l_1\,t_1}$; $w : w_1 = v\,l_1\,t_1 : v_1\,l\,t$; $w = w_1 . \frac{v\,l_1\,t_1}{v_1\,l\,t}$. Als Normallab wurde seiner Zeit eine Labfl. angenommen, wovon 1 Teil bei 35° C. 10 000 Volumteile normaler frischer Kuhmilch in 40 Minuten zum Gerinnen bringt. Substituiert man in der obigen allgemeinen Formel für w_1 den für Normallab angenommenen Wirkungswert von 10 000 und die Gerinnungszeit = 40 Minuten, so erhält der Ausdruck die Form: $w = \frac{40\,v}{l\,t}$, worin w als eine Funktion der Gerinnungszeit t erscheint. Diese Formel kann zur Berechnung des Wirkungswertes eines unbekannten Labes verwendet werden, indem man bei Benutzung einer festgesetzten Menge Milch, sowie einer bestimmten Menge des Labs, die Gerinnungszeit t, d. i. die Einwirkungsdauer des Labes bis zur Dicklegung der Milch, experimentell feststellt. Vf. wandte für die Bestimmung des Wirkungswertes der Labpräparate folgendes modifizierte Verf. von SOXHLET an: 200 ccm frische Normalkuhmilch werden in einem etwa 300 ccm fassenden Glaskolben zunächst auf 35° C. vorerwärmt, hierauf mit 2 ccm der Lablsg. versetzt und der Kolben sanft geschüttelt, während man die Zeit notiert (Uhr mit arretierbarem Sekundenzeiger). Man senkt ein Thermometer in die Milch ein, stellt den Kolben in ein auf 36° erwärmtes Wasserbad und beobachtet unter fortwährendem langsamen Neigen des Kolbens das Abrinnen der Milch an der Glaswand. Die Milch, welche während der ganzen Operation genau 35° haben mufs, wird nach einigen Minuten plötzlich dickflüssig und an der Glaswand käsig und fadenziehend abrinnen, welcher Zeitpunkt genau festzustellen ist. Bei Labfll. verdünne man 10 ccm mit W. auf 200 ccm, bei Labpulver werden genau abgewogene 1,25 g des Pulvers mit W. auf 200 ccm gel. Die angeführten allgemeinen Formeln für die Berechnung des Wirkungswertes gehen bei Benutzung solcher Konzentrationsverhältnisse über in: für Labfl.: $w = \frac{80\,000}{t}$; für Labpulver $w = \frac{640\,000}{t}$. Für die Erzielung befriedigender Resultate ist die strikte Innehaltung unumgänglich. Die Stärke der angewandten Lablsgg. wurde so bemessen, dafs bei guten Präparaten das vorgeschriebene Milchquantum in 5—8 Minuten dickgelegt wird. Die aus Labpulver hergestellten Lsgg. halten sich bei niederer Temperatur höchstens 2 Tage; danach trüben sie sich unter Zurückgehen ihrer Stärke. — Vf. stellte des weiteren eingehende Unterss. an über den Einflufs der Eigenschaften der Milch auf die Bestimmung des Wirkungswertes. Versuche mit normaler Milch von einer Kuh, welche 6 Monate zuvor abkalbte. Versuche mit normaler Durchschnittsmilch, welche von 24 Kühen entnommen wurde. Versuche mit anormaler Milch. Einflufs der Temperatur auf das Gerinnungs-

vermögen der Milch. Einflufs des Schüttelns auf das Gerinnungsvermögen der Milch. Veränderungen des Gerinnungsvermögens der Milch nach dem Melken. Einflufs des Bakterien-Infektions- und des Milchsäuregehaltes der Milch auf die Gerinnungsdifferenzen. Einflufs der Sterilisierung der Milch auf die Gerinnungsdifferenzen. Einflufs einiger Antiseptika. (Landw. Ver.-Stat. **47**. 401—47. 16/10. Wien. k. k. landw.-chem. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

A. Devarda, *Die Acidität der Milch und ein einfaches Verfahren zur Bestimmung derselben.* Der Aciditätsgrad einer Milch wird gekennzeichnet durch die bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zur Neutralisation nötige Alkalimenge. Damit die Bestimmung desselben eine praktische Bedeutung hat, und die erhaltenen Zahlen untereinander vergleichbar sind, mufs die Bestimmung immer nach einem bestimmten Modus erfolgen. Die SOXHLET-HENKEL'sche Methode, nach welcher 50 ccm Milch in einem Kölbchen mit 2 ccm einer 2%ig. alkoh. Phenolphtaleïnlsg., die vorher mit Lauge genau neutralisiert ist, versetzt und darauf mit $^1/_4$-N.-Natronlauge bis zur eben bemerkbaren Rötung titriert werden, und wobei die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge den Aciditätsgrad angeben, veränderte Vf. in folgender Weise. In ein Kölbchen von 100 ccm Inhalt (Fig. 93), dessen Marke ganz unten am Halse sitzt, füllt man 100 ccm Milch und darauf bis zur zweiten mit 0 bezeichneten Marke tropfenweise die 4%ige alkoh. Phenolphtaleïnlsg. Alsdann erfolgt der Zusatz von $^1/_{10}$-N.-Natronlauge, bis nach wiederholtem Mischen des Gefäfsinhaltes die Fl. eine dauernd bleibende Rotfärbung angenommen hat. Zum direkten Ablesen der Säuregrade ist der Kolbenhals bis zum Teilstrich 6 auf halbe und ganze Grade eingeteilt. Das vom Vf. Acidimeter genannte Kölbchen liefert mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens Zahlen, die mit denen SOXHLET's gut übereinstimmen, obwohl eine schwächere Lauge und eine geringere Menge Phenolphtaleïnlsg. als bei der Originalmethode verwendet werden. 5 ccm der $^1/_{10}$Normal-Natronlauge entsprechen in diesem Falle einem Grade SOXHLET. (Österr. Molkerei-Ztg. **1896**. Sep. v. Vf.) HAEFCKE.

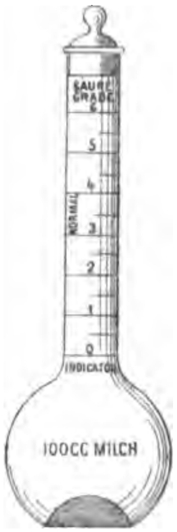


Fig. 93.

Magnus Blauberg, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung einiger Kindernahrungsmittel, nebst kurzen Angaben über die chemischen Untersuchungsmethoden derselben und den gegenwärtigen Stand der Frage der künstlichen Kinderernährung.* Nach einigen kritischen Betrachtungen über die „rationelle Kinderernährung", sowie über den gegenwärtigen Stand der „künstlichen Kinderernährung" wendet sich Vf. zu den von ihm benutzten Untersuchungsmethoden, die im allgemeinen nach bekannten Vorschriften ausgeführt wurden. Bemerkenswert in der Arbeit sind die Angaben über die Bereitungsweise einzelner Präparate. Die Resultate der Unterss. befinden sich in Tabelle S. 1004—5 (Gramme in 100 g Substanz).

Als „Nährstoffverhältnis" hat Vf. in der Tabelle das Verhältnis der N-haltigen Bestandteile (= 1) zu den N-freien (Kohlehydraten und Fett) angenommen, wobei das Fett, um auf den Wert der Kohlehydrate gebracht zu werden, mit 2,5 multipliziert worden ist. (Arch. Hyg. **27**. 119—75. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

	Wasser. Prozente	Fett. Prozente	Stickstoffsubstanz (N × 6,25)	Gesamt-Kohlehydrate	Kohlehydrate in kaltem Wasser		Lösliche Kohle-hydrate	
					unlöslich	löslich (Summe)	Direkte Reduktion (Maltose)	Nach der Inversion (Inversion…
1. Henry Nestler's Kindermehl . . .	5,59	5,18	10,94	75,64	32,71	42,93	6,75[1])	34,52…
2. R. Kufeke's Kindermehl	7,60	0,88	11,17	78,51	48,01	30,50	6,70	28,7…
3. Rademann's Kindermehl	7,67	6,00	15,10	66,43	47,89	18,54	3,81[6])	18,0…
4. Muffler's sterilis. Kindernahrung . .	4,28	6,47	14,48	72,54	47,62	24,92	2,39[8])	—
5. Frey's Krafthafermehl (Kindermehl) .	11,39	6,53	34,08	46,60	41,89	4,71	—	—
6. Löfflund's Milchzwieback	5,65	6,49	12,87	71,77	40,02	31,75	22,19[12])	10,77…
7. Knorr's Reismehl .	13,02	1,25	7,75	77,25	75,90	1,35	1,40[15])	—
8. Kindermehl v. Henry Epprecht . .	10,51	10,47	15,19	60,41	Spuren	60,80	28,84[17])	34,13[18]…
9. Robinson's Patent Groats	7,40	10,40	13,39	66,20	59,71	6,49	0,324[20])	—
10. Knorr's Hafermehl	9,12	8,67	13,71	66,71	62,24	4,47	0,99	2,33[2]…
11. Weibezahn's präpariertes Hafermehl .	7,37	8,35	11,69	71,12	68,48	2,64	—	—
12. Liebe's Nahrungsmittel in lösl. Form	23,34	Spur	6,47	68,80	keine	68,80	60,89	—
13. Voltmer's Muttermilch	22,10	9,08	13,26*)	51,52	keine	51,52	43,52[25])	17,00…
14. Löfflund's reine Milch, kondensiert und sterilisiert . .	68,14	11,58	7,32*)	11,54	keine	11,54	11,54[27])	—
15. Löfflund's Kindernahrung zur Selbstbereitung von künstlicher Muttermilch .	25,37	Spur	4,17*)	68,60	keine	68,60	58,73	—
16. Löfflund's Kindermilch, peptonisiert .	20,39	8,46	10,13*)	57,53	keine	57,53	45,83[28])	19,53
17. Löfflund's sterilisierter Milchzucker .	3,96	—	—	96,02	keine	96,02	96,02[29])	—

[1]) = 4,5% Dextrose. — [2]) = 30,41% wasserlösl. Stärke oder Dextrin = 33,79% Dextro…
Mineralstoffe. — [6]) = 2,81% Dextrose. — [7]) = 17,07% Rohrzucker. — [8]) Darin 1,47% Mine…
[11]) Darin 0,89% Mineralstoffe. — [12]) = 18,31% Milchzucker. — [13]) = 10,23% Rohrzucker. …
[17]) = 20,54% Traubenzucker. — [18]) Als Rohrzucker berechnet = 32,42%. — [19]) Darin 2,…
[22]) = 2,21% Rohrzucker. — [23]) Darin 0,995% Mineralstoffe. — [24]) Darin 0,64% Mineralstoffe …
[26]) Als Milchzucker berechnet = 38,0%. — [29]) Als Milchzucker berechnet. — Der Wasserg…

	Gesamt-Mineralstoffe	Mineralstoffe: Löslich in verd. HCl	Mineralstoffe: Unlöslich in verd. HCl	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Cl	SO_3	P_2O_5	Nährstoffverhältnis: in der ursprüngl. Substanz = 1	Nährstoffverhältnis: in der Trockensubstanz = 1	Reaktion mit LUGOL'scher Lösung	Cellulose
3[3])	1,82[00])	98,90	1,10	0,60	0,11	0,26	0,01	0,17	0,072	0,312	8,08	8,5	Rief bei allen Proben der Kindermehle 1—11 sehr deutliche Blaufärbung hervor, wobei die Intensität derselben mit dem Gehalte an „unlöslichen" Kohlehydraten gewöhnlich stieg.	0,29
5[3])	2,07[0])	97,36	2,64	0,66	0,27	0,05	0,10	0,06	0,092	0,609	7,2	7,8		0,19
1[5])	3,69	96,42	3,58	0,44	0,19	1,08	0,18	0,02	0,078	1,1	5,4	5,8		0,56
8[10])	2,28	99,39	0,61	0,13	0,04	0,91	0,012	0,03	Spur	0,953	6,2	6,5		0,18
0[11])	1,32	97,34	2,66	0,18	0,06	0,09	0,12	0,05	0,023	0,245	1,8	2,07		0,27
5[14])	2,79[0])	98,66	1,34	0,36	0,44	0,01	0,06	0,15	0,058	0,721	6,8	7,2		0,30
2[16])	0,82	97,02	2,98	0,08	0,04	0,01	0,03	0,01	Spur	0,134	10,39	11,9		Spur
8[19])	3,01	98,86	1,14	0,42	0,29	0,68	0,05	0,24	0,045	0,513	5,69	6,3		Spur
4[21])	2,01	97,15	2,85	0,38	0,02	0,11	0,11	Spur	0,011	0,949	6,88	7,4		0,69
7[23])	1,74	98,87	1,13	0,31	0,09	0,05	0,12	0,09	Spur	0,643	6,5	7,19		0,22
28[24])	1,02	94,21	5,79	0,14	0,04	0,02	0,05	0,02	0,002	0,183	7,9	8,6		0,29
66	1,71[00])	91,1	8,9	0,67	0,02	0,05	0,01	0,09	0,164	0,379	10,8	13,9	—	—
9	4,04[00])	99,58	0,42	0,66	0,59	0,74	0,087	0,43	0,12	0,45	5,6	7,2	—	—
86	1,79[00])	99,78	0,22	0,43	0,11	0,39	0,033	0,23	0,03	0,488	5,5	17,3	—	—
63	1,47[00])	91,63	8,37	0,37	0,05	0,02	0,08	0,05	0,03	0,491	18,9	24,03	—	—
61	3,05[00])	97,9	2,1	0,62	0,59	0,37	0,104	0,39	0,11	0,863	6,7	8,9	—	—
·	0,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[3]) Darin 1,51% Mineralstoffe. — [4]) = 25,22% wasserlösl. Stärke (Dextrin). — [5]) Darin 1,89%
fe. — [9]) = 1,99% Milchzucker = 1,59% Dextrose. — [10]) Darin 1,16% Mineralstoffe. —
Darin 1,6% Mineralstoffe. — [15]) = 0,93% Dextrose. — [16]) Darin 0,47% Mineralstoffe. —
neralstoffe. — [20]) Als Dextrose berechnet = 0,195%. — [21]) Darin 1,15% Mineralstoffe. —
Als Milchzucker berechnet. — [26]) = 16,15% Rohrzucker. — [27]) Als Milchzucker berechnet. —
de bei 97—99° C. best. — *) N × 6,46. — [0]) Asche reagiert alk. — [00]) Starkes Aufbrausen mit HCl.

Analytische Chemie.

W. W. Andrews, *Einige Erweiterungen der Gipstafelmethode in der Lötrohranalyse.* Die Einführung von Gipstäfelchen in die Lötrohranalyse verdankt man EUGÈNE HAANEL, der in den Jahren 1883 und 1884 damit ausgezeichnete Erfolge erzielte. Man stellt dieselben her, indem man Gips in wenige Millimeter dicker Schicht auf Glasplatten ausgiefst und vor dem Erhärten mittels Bindfadens in rechteckige Täfelchen teilt. Die rein weifse u. stark glänzende Oberfläche dieser Täfelchen, das grofse Kondensationsvermögen für heifse Dämpfe, die getreue Wiedergabe der wahren Farbe, die günstigen thermischen und hygroskopischen Eigenschaften u. a. m. lassen diese Tabletten im hohen Grade geeignet erscheinen, die Kohle zu ersetzen. Vornehmlich eignen sich dieselben zur Aufnahme feiner Überzüge u. Beschläge von sublimierten Jodiden, Bromiden, Oxyden und Sulfiden, welche auf der Gipsunterlage leicht wiederum in ihrem Verhalten zu Reagenzien studiert werden können. Zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz dient ein Grübchen von etwas mehr wie Stecknadelkopfgröfse. Die Oxydbeschläge werden durch Erhitzen der Substanz per se, die Bromide unter Zusatz eines Tropfens rauchender HBr zur Substanz und die Jodide unter Zusatz einer konz. Lsg. von HJ bereitet. F. A. BOWMAN schlug an Stelle von HJ ein Gemisch von KHS mit KJ oder ein Gemenge von $Na(NH_4)HPO_4$ und KJ vor. Von den drei Reihen des periodischen Systems, welche mit Cu, Ag u. Au beginnen, ist Sn das einzige Metall, das keinen charakteristischen Jodidbeschlag liefert. Auf einem Täfelchen lassen sich fünf oder sechs Metalle nebeneinander erkennen. Viele Beschläge sind dauernd, alle lassen sich beim Wiedererhitzen mit einem Tropfen Reagens erneuern, so dafs man sich eine Sammlung von Typen anlegen kann, die jederzeit zum Vergleiche gebrauchsfertig sind. — Die Erweiterungen des Vfs. betr. der Gipstafelmethode beziehen sich auf die Empfehlung einer Anzahl neuer Reagenzien, die wichtige neue Rkk. zur Erkennung gewisser Elemente in Gemengen liefern, besonders von Cu und Au in geringen Mengen neben allen übrigen Elementen, ferner auf den Nachweis von As, Sn u. Sb nebeneinander, von S. bei Ggw. von Se u. Te, endlich betreffen die Neuerungen in den Häutchenproben gewisse äufserst empfindliche Rkk. zum Nachweis von Au in 1 000 000 Tln., von Cu in 4 000 000 Tln. und eine Änderung in der Zus. der Täfelchen zwecks Erzeugung gefärbter Gläser an Stelle der Perlenproben am Pt-Draht. — Das Hauptreagens ist HJ, welches Vf. in Form einer Lsg. von J in konz. KCNS-Lsg. anwendet. Die Jodidhäutchen erscheinen in gleicher Schönheit wie mit flüssiger HJ. An Stelle von rauchender HBr empfiehlt Vf. ein Gemisch gepulverter HPO_3 u. KBr oder von K_2HPO_4 oder K_2SO_4 mit KBr. Zur Überprüfung dienen ferner eine Anzahl anderer Reagenzien, z. B. NH_3 und NH_4HS, welch' letzteres Vf. durch KHS ersetzen möchte. An Stelle von NH_3 läfst sich auch eine durch wenig NH_3 oder KOH haltbar gemachte KCN-Lsg. zur Prüfung der Löslichkeit der Beschläge verwenden. Vorteilhaft ist ferner KCNS-Lsg., einmal tropft man dieselbe auf den Beschlag zur Prüfung der Löslichkeit und der Farbenänderung beim Erhitzen, ein andermal betupft man die Gipstafel vor Erzeugung des Beschlages und läfst die Dämpfe über den nassen Fleck streichen, wobei für einige Metalle charakteristische Rkk. auftreten. Weifse und deshalb unsichtbare Beschläge werden auf dem angerufsten Täfelchen erzeugt oder auf einem in der Mitte mit einer Mischung aus Rufs, HPO_3 und H_3BO_3 bestrichenen Täfelchen. Um farbige Glasflüsse auf den Täfelchen hervorzubringen, mischt man dem zur Bereitung des Gipsgusses nötigen W. pro Quart einen Theelöffel voll H_3BO_3 zu; alsdann kann man Borax auf dem Täfelchen schm. u. mit HPO_3 an Stelle des Phosphorsalzes farbige Gläser erzeugen. — Im zweiten, deskriptiven Teil der Arbeit beschreibt Vf. die Rkk. der einzelnen

Elemente und den Nachweis derselben in Gemischen, wobei eine grofse Anzahl neuer Beobachtungen verwertet werden. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 849—69. Oktober. [7/8.] Sackville. Univ. of Mt. Allison Coll.) HEFELMANN.

Frank Clowes, *Grenzwerte der explosiven Mischungen von Acetylen und Nachweis und Bestimmung des Gases in der Luft.* Zum Nachweis des Acetylens dient die von dem Vf. angegebene Sicherheitslampe mit Wasserstoffflamme (**92**. II. 21). Bei Ggw. von 0,25 % Acetylen ist der Saum über der 5 mm hohen Wasserstoffflamme 17 mm hoch; bei 2 % ist er 48 mm hoch. Die Wasserstoffflamme selbst wird durch Acetylen im Dunkeln grüngelb gefärbt, während der Saum bläulich ist. — Luft mufs mindestens 3 % Acetylen enthalten, ehe sie durch eine Flamme entzündet werden kann. Der explosive Charakter nimmt mit dem Acetylengehalt zu und verschwindet erst, wenn 82 % Acetylen vorhanden sind. Sind 22 % Acetylen zugegen, so scheidet sich Kohlenstoff bei der Explosion aus, und die Menge des Kohlenstoffes nimmt beständig mit dem Acetylengehalt zu. Beim Acetylen sind die Grenzen der Explodierbarkeit am weitesten, da sie bei 3 und 82 % liegen. Beim Wasserstoff sind die Grenzwerte 5 und 72 %, beim Kohlenoxyd 13 und 75 %, beim Acetylen 4 und 22 %, beim Grubengas 5 und 13 %. (Brit. Assoc. Section B. Liverpool Meeting. Ch. N. **74**. 188. 16/10.) BODLÄNDER.

James F. Norris und **Henry Fay**, *Jodometrische Bestimmung der selenigen Säure und Selensäure.* Läfst man selenige S. auf eine mit Salzs. versetzte Lsg. von Natriumthiosulfat wirken, so werden durch ein Molekül selenige S. vier Moleküle Thiosulfat zerstört. Den Mechanismus der Rk. wollen die Vff. noch näher untersuchen. Die Rk. ist in der Kälte in 24 Stunden beendet. Man filtriert vom Selen ab und mifst den Überschufs des Thiosulfats mit Jodlösung zurück. Schwefels. bildet sich bei der Rk. nicht. Die Jodlösung mufs jodatfreies Jodkalium erhalten, weil man in saurer Lsg. titriert. Auch das Thiosulfat mufs rein sein und eventuell durch Umkrystallisation vom Sulfit getrennt werden. Man l. die selenige S. in Eisw., setzt 10 ccm HCl, D. 1,12, und gemessene Thiosulfatlsg. im Überschufs hinzu. Die durch Zurückmessen erhaltenen Werte der gefundenen selenigen S. weichen nur um 0,00—0,18 % von den angewandten Mengen ab. Die Methode ist also eine der schärfsten jodometrischen Methoden und kann zur Titerstellung von Thiosulfatlsgg. dienen, da selenige S. leicht rein darzustellen ist und sich unbegrenzt lange in wss. Lsg. aufbewahren läfst.

Selens. reagiert mit der Thiosulfatlsg. nicht, und man kann daher selenige S. neben Selens. nach der Methode bestimmen. Um auch die Selens. zu bestimmen, reduziert man sie in einer zweiten Probe durch Erhitzen mit 25 ccm konz. Salzs., wobei das Flüssigkeitsvolum nie unter 75 ccm fallen darf, kühlt, verdünnt mit Eisw. und bestimmt die ursprünglich vorhandene und die aus der Selens. entstandene selenige S. zusammen. Auch die hierbei erhaltenen Resultate sind sehr genau. (Amer. Chem. J. **18**. 703—6. Oktober. Boston. Mass.) BODLÄNDER.

James Edmunds, *Die Bestimmung der Schwefelsäure oder des Bariums. Eine vorläufige Mitteilung.* Man setzt nach einander zu der zu untersuchenden Lsg. Bariumhydrat, Kaliumchromat und Silbernitrat in gemessenen Mengen. Durch das Bariumnitrat wird die Schwefels. gefällt, durch das Kaliumchromat der Überschufs des Bariums, durch das Silbernitrat der Überschufs des Chromats. Der Überschufs an Silbernitrat wird durch Chlornatriumlsg. mit Kaliumchromat als Indikator zurückgemessen. Der Verbrauch an Silbernitrat ist äquivalent der vorhandenen Schwefels. Phosphors. und andere SS., die das Barium fällen könnten, werden durch Schütteln mit Kalkmilch entfernt, und der Überschufs an Kalk wird durch Kohlens. gefällt und nach dem Erhitzen der Lsg. abfiltriert. Blei, Schwefelverbb. und andere Substanzen,

welche Chroms. fällen oder reduzieren, müssen vorher entfernt werden. Halogene werden in einem besonderen Teil maſsanalytisch bestimmt, und der Silberverbrauch hierfür wird von dem gesamten Silberverbrauch in Abzug gebracht. Kohlens. muſs weggekocht werden, die Lsgg. müssen vollständig neutral sein. Will man Barium bestimmen, so setzt man zunächst einen Überschuſs gemessener Kaliumsulfatlsgg. hinzu und verfährt sonst wie oben angegeben. (Den durch Mitfällen von Bariumnitrat mit dem Sulfat verursachten Fehler hat der Vf. nicht berücksichtigt. Ref.) (Chem. News **74**. 187—88. 16/10.) BODLÄNDER.

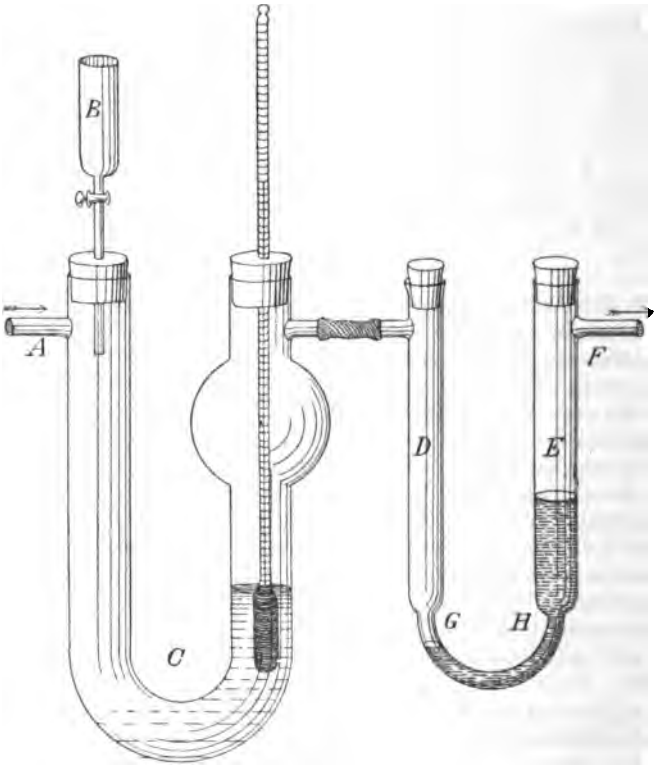


Fig. 94.

Quirino Sestini, *Über den Nachweis und die Bestimmung des Fluors im Wein und in den Quellwässern.* Die von G. NIVIÈRE und A. HUBERT (**95**. II. 251) für die Bestimmung von Fluor vorgeschriebene Methode wird vom Vf. auf ihre Brauchbarkeit zu qualitativen Bestimmungen geprüft u. mit den Methoden von FRESENIUS und CARNOT verglichen. Dabei ergeben sich brauchbare Resultate mit den zwei letzteren Methoden, sehr schlechte Resultate aber mit der Methode von NIVIÈRE u. HUBERT. Um eine rasche Bestimmung zu ermöglichen, schlägt Vf. eine Kombination der Methoden von NIVIÈRE u. HUBERT mit der von CARNOT vor. Hierbei wird der in Fig. 94 abgebildete App. verwendet u. wie folgt verfahren: Aus dem fluorhaltigen Wein wird nach NIVIÈRE Fluorcalcium gefällt, der abfiltrierte Nd. mit dem Filter geglüht, mit gefällter SiO_2 gemischt und auf den Boden des U-Rohres *C* gebracht. Dann wird auf den Boden *G H* des zweiten U-Rohres filtriertes Hg und darüber in *E* eine konz. Lsg. von KF gegossen. Hierauf wird durch den App. von *A* nach *F*

ein Strom trockener, CO_2-freier Luft geleitet und durch den Hahntrichter *B* 20 b. 30 ccm konz. H_2SO_4 in das *H*-Rohr gebracht. Man erwärmt nun das U-Rohr *C*, bis das Thermometer 160° anzeigt, und bewirkt so, daſs alles Fluor als Fluorsilikat sich schlieſslich in der im Arm *E* enthaltenen Lsg. befindet. Diese Lsg. wird herausgenommen und mit dem gleichen Volum an 96%igem A. versetzt und das so völlig abgeschiedene Fluorsilikat auf bei 110° getrocknetem und tariertem Filter gewogen. Die mit dieser Methode erlangten Resultate sind befriedigende. Der App. kann auch zur Bestimmung von F in wss. Fll. dienen, wenn man zwischen die beiden U-Rohre Kugelrohre einschaltet, welche wasserfreies Kupfersulfat u. gebrannten Kalk enthalten zur Bindung des mit dem Luftstrom mitgerissenen W. und der etwa entwickelten HCl, HJ, SO_2. — Es gelingt, nachzuweisen, daſs der Gehalt eines Weines an Fluor mit der Zeit sinkt, indem ein Teil des Fluors in den Weinstein übergeht. — In den Quellen von Agnano und Piersanti kann Vf. kein Fluor nachweisen, kleine Mengen davon enthält das Mineralw. von Bonorva (Sardinien). (L'Orosi **19**. 253—58. Aug. [März]. Pisa. Univ.-Lab. f. Agr.-Chem.) Fromm.

J. H. Stansbie, *Bestimmung des Schwefels in Erzen.* Man erhält in kurzer Zeit sehr genaue Resultate, wenn man etwa 0,5 g des fein gepulverten Erzes mit 10 ccm konz. Salpeters. kocht, bis sich der Schwefel an der Oberfläche der Fl. in Kügelchen abgeschieden hat. Darauf läſst man abkühlen und setzt etwa 1 ccm Brom hinzu. Der Schwefel wird sofort vom Brom aufgelöst. Man erwärmt 5 Minuten lang mäſsig und dampft darauf bis nahe zur Trockenheit ein, setzt etwa 5 ccm konz. HCl hinzu und erhitzt damit, bis der Bodensatz gelöst ist. Man giebt 100 ccm h. W. hinzu, kocht damit 2—3 Minuten, filtriert die Kiesels. ab und fällt im Filtrat die Schwefels. durch Chlorbarium. Man kann alle Operationen in weniger als einer Stunde durchführen. Auch eine andere Methode giebt sehr schnelle und gute Werte. Man mischt 0,5 g des fein gepulverten Erzes mit 3 g reinem Kalk in einem Porzellantiegel und erhitzt eine Stunde in einer mäſsig heiſsen Gasmuffel. Darauf nimmt man den Tiegelinhalt mit etwas W. auf, setzt einige Tropfen Brom hinzu, erhitzt die Lsg., säuert allmählich mit Salzs. an und kocht, bis alle l. Bestandteile gelöst sind. Darauf filtriert man von der Kiesels. und den Silikaten und bestimmt die Schwefels. als Bariumsulfat. Die nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung mit einander und mit dem theoretischen Werte. (Chem. News **74**. 189. 16/10. Birmingham.) Bodländer.

A. Gawalowski, *Zum Nachweis der Nitrite in Trinkwässern.* Die Reaktion mit KJ und Stärkekleister ist nur dann verläſslich, wenn KJ jodatfrei ist und im Dunkeln in bernsteingelben oder blauen Flaschen trocken aufbewahrt wird. Das Ansäuern geschehe mit reinster verd. HCl, nicht mit verd. H_2SO_4, da letztere partiell durch Luftstäubchen und Keime zu SO_2 reduziert werden kann, wodurch die Nitritreaktion verdunkelt oder sistiert werden kann. Der Stärkekleister werde stets frisch vor dem Gebrauche aus reinster gewaschener Stärke durch Verkleistern im Wasserbad bereitet. Vf. beobachtete, daſs eine tags zuvor gewaschene u. erst am nächsten Tage verkleisterte Stärke, selbst an sehr kühlem Ort aufbewahrt, einen Kleister giebt, der auch in nitritfreien Fll. eine schwach violette bis bläuliche Färbung liefert. (Z. Nahrungsm. Hyg. War. **10**. 315. Brünn.) Hefelmann.

Frank Clowes, *Der Nachweis und die Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft.* Auch für die Bestimmung des Kohlenoxyds verwendet der Vf. seine Sicherheitslampe mit Wasserstofffüllung (**92**. II. 21). Ist die Wasserstoffflamme 0,4 Zoll hoch, so giebt sie in Luft mit 0,25% Kohlenoxyd einen Saum von 0,5 Zoll Höhe, und die Höhe des Saumes wächst mit dem Kohlenoxydgehalt. Um die Gefahr der Einatmung des Kohlenoxyds bei einer Unters. der Luft zu vermeiden, bringt man die Lampe in einen Kasten mit Glasfenster u. drückt durch den Kasten die Luft, die man mittels

eines Handgebläses von der zu untersuchenden Stelle absaugt. Andere brennbare Gase lassen sich von Kohlenoxyd auf diesem Wege nicht unterscheiden. (Chem. News **74**. 188—89. 16/10.) BODLÄNDER.

B. B. Ross, *Einige auf den Gebrauch von Wasserstoffsuperoxyd begründete analytische Verfahren.* Vf. knüpft an die BAUMANN'schen gasanalytischen Verff. an (**91**. I. 761), insbesondere an die Bestimmung der CrO_3 in l. Chromaten mittels H_2O_2:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O + Cr_2O_7;$$
$$Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 + 4H_2O_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 4O_2.$$

Diese Rkk. lassen sich zur *Fe-Bestimmung* in Erzen und Salzen verwerten, indem man das überschüssige $K_2Cr_2O_7$ nach BAUMANN gasanalytisch zurückmifst. Auch bei geringem Chromatüberschusse liefert das Verf. noch zu hohe Resultate, so dafs es nur als eine Annäherungsmethode in Betracht kommen kann. Die Rk. folgt nachstehender Gleichung:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O.$$

Ferner hat Vf. versucht, das bei Zuckerbestimmungen mit FEHLING'scher Lsg. im GOOCH'schen Tiegel abfiltrierte Cu_2O mit H_2SO_4 u. $K_2Cr_2O_7$ zu lösen, zu $CuSO_4$ zu oxydieren und den Chromatüberschufs wie oben nach BAUMANN's Verfahren gasanalytisch zu ermitteln, um indirekt Cu und daraus wiederum Zucker zu berechnen. Auch dieses Verf. befriedigte nicht, besonders wegen der Schwierigkeit, alles Cu_2O zu lösen. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 918—23. Okt. [31/8.].) HEFELMANN.

P. Pichard, *Einige Farbenreaktionen des Brucins. Nachweis der salpetrigen Säure in Gegenwart von Sulfiten.* Zum Nachweis der salpetrigen Säure dienen die Verff. von GRIESS, TROMSDORFF und PICCINI. Vf. fand, dafs Brucin bei Ggw. von Nitriten durch HCl eine Farbenreaktion ergiebt, welche von analoger Empfindlichkeit wie obige Verff. ist. Ein Tropfen einer Nitritlsg., welche mit einem Tropfen HCl auf einer Porzellanschale gemischt ist, giebt bei Zusatz eines Stückchens Brucin innerhalb 5 Min. eine von zinnoberrot nach hellgelb übergehende Farbenreaktion. Man kann auf diese Weise 1 Tl. Nitrit in 640000 Tln. W. nachweisen. Mit Nitraten entsteht eine ähnliche Rk. nicht. Chlor und Hypochlorite färben Brucin nicht, aber sofort Brucinsalze, z. B. Nitrat, Chlorhydrat, Acetat u. Sulfat, besonders das letztere intensiv zinnoberrot. — Die Ggw. eines Sulfits vermindert die Empfindlichkeit der Verff. von PICCINI, TROMSDORFF und GRIESS bedeutend. Das Verf. von PICCINI ist in diesem Falle nicht anwendbar. Bei dem TROMSDORFF'schen Verf. vermindert ein Gehalt von $\frac{1}{600}$ SO_2 in der Fl. die Empfindlichkeit der Rk. von $\frac{1}{1000000}$ auf $\frac{1}{30000}$, bei Gegenwart von $\frac{1}{1800}$ SiO_2 ist die Empfindlichkeit gleich $\frac{1}{57500}$. Bei der Methode von GRIESS wird durch die Gegenwart von $\frac{1}{2040}$ SO_2 die Empfindlichkeit der Rk. um mehr als tausendfach verringert, u. zwar von $\frac{1}{100000000}$ auf $\frac{1}{65200}$. Bei dem Verf. mit Brucin und HCl fällt bei Ggw. von $\frac{1}{2060}$ SO_2 die Empfindlichkeit nur um die Hälfte, von $\frac{1}{640000}$ auf $\frac{1}{329000}$.

In den Drainagewässern etc. sind Sulfide, Sulfite u. Hyposulfite enthalten. Will man die salpetrige Säure bestimmen, so mufs erst die Ggw. oder Abwesenheit jener Verbb. konstatiert werden. Die Sulfide werden mittels Bleiacetat etc. nachgewiesen; Vf. konstatierte, dafs die Ggw. der Sulfide auf die Farbenreaktion mit Brucin ohne

Einflufs ist. Die Ggw. von Sulfiten wird am Geruch der freien SO_2 nach dem Ansäuern der Fl. erkannt. Bei Ggw. von Sulfiden kann der Geruch der SO_2 durch H_2S verdeckt werden, man mufs dann den gröfseren Teil des letzteren durch Schütteln mit fein pulverisiertem Bleisulfat entfernen. Ist keine SO_2 vorhanden, so kann die salpetrige S. nach Tromsdorff oder Griess bestimmt werden. Bei Ggw. von $\frac{1}{2060}$ SO_2 gestattet obige Methode, mit Brucin und HCl noch $\frac{1}{329\,000}$ Teile salpetrige S. nachzuweisen, wenn die übrigen Methoden versagen. Die Anwendung der Methode findet in der früher (**95**. I. 131) angegebenen Weise statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 590—92. [19/10.*].) Hesse.

R. Bosetti, *Zur Prüfung des Copaivabalsams.* Die Ergebnisse der Unters. sind folgende. 1. Die Gehe'sche Ammoniakprobe des Nachtrages zum D. A.-B. ist, mit ursprünglichen Balsamen angestellt, so unempfindlich, dafs sie bei Maracaibo- und Parabalsamsorten Verfälschungen von 30—35% Kolophonium gestattet. — 2. Diese NH_3-Probe, mit dem durch Abdampfen vom ätherischen Öle befreiten Harzrückstand der Balsame angestellt, ist nicht brauchbar. — 3. Die dickflüssigen Balsamsorten erleichtern die Verfälschungen. — 4. Die im Handel befindlichen, die Pharmakopöeproben haltenden und als solche bezeichneten Balsame sind zum Teil mit 5—25% Harz verfälscht. — 5. Neues Prüfungsverf.: 7 Tle. Balsam mit 3 Tln. Kolophonium zusammengeschmolzen, müssen die NH_3-Probe des D. A.-B. aushalten, was eine Verfälschung von nur 5% Kolophonium zuläfst. Der angewandte Kolophonium mufs so beschaffen sein, dafs ein reiner Balsam 35% davon aufnehmen kann, ohne dafs dieselben durch die NH_3-Probe nachweisbar sind. (Naturforschervers. Frankfurt a/M. [24/9.*]; Pharm. Centr.-H. **37**. 668—72. 1/10.) v. Soden.

E. Prior, *Über den Nachweis des Zuckers in vergorenen Würzen und den unvergärbaren Würzerest der Hefen Saaz, Frohberg und Logos.* Bei seinen Unterss. über die diastatischen Achroodextrine (S. 86) fand Vf., dafs, wenn auch der beim Fraktionieren der Stärkeumwandlungsprodd. mit Alkohol-Wassermischungen erhaltene unl. Anteil mit Phenylhydrazinacetat kein krystall. Osazon bildet, also anscheinend zuckerfrei ist, dennoch Zucker vorhanden sein kann, namentlich wenn in hochprozentigen (20—30%) Lsgg. fraktioniert wird. Betrachtet man daher ohne weiteres den unl. Anteil als zuckerfrei, so kann man leicht einen Irrtum begehen. Um sich von der Ggw. von Zucker zu überzeugen, wird das Dextrin oder das Gemisch von Dextrinen etwa viermal mit 95%igem (Gew.) A. in 5%iger Lsg. je eine halbe Stunde lang am Rückflufskühler gekocht, aus den Auszügen der A. durch Destillation entfernt, der Rückstand in W. gel. und diese Lsg. zur Osazonprobe verwendet. Das Reaktionsgemisch wird h. filtriert u. zunächst erkalten gelassen; scheidet sich hierbei kein Osazon aus, so darf nur auf die Abwesenheit von Glucosazon, nicht auf die von Maltosazon geschlossen werden. Ebensowenig ist ein solcher Schlufs gestattet, wenn beim Eingiefsen der klaren, braunen Fl. in W. nicht sofort Trübung u. Osazonausscheidung, sondern erst nach vielen Stunden eintritt; bleibt die Fl. nach 24 Stdn. klar, ohne Bildung eines krystall. Osazons, so ist das geprüfte Material zuckerfrei. Durch Behandlung des Materials mit 95%ig. A. in 5%iger Lsg. geht in das Lösungsmittel weniger Dextrin und mehr Zucker über, während in dem Ursprungsmaterial relativ viel Dextrin und nur noch so wenig Zucker enthalten sein kann, dafs sich letzterer dem Nachweis entzieht.

Vf. hat mit dieser Methode die unvergorenen Würzeanteile von Hefe Frohberg und Saaz nochmals auf Zucker geprüft und auch den Würzerest der noch höher vergärenden Hefe Logos, welche van Laer entdeckte, mit zur Unters. hinzugezogen.

ganz besonders Gewicht legt und bei der Ausarbeitung seines Verf. ganz besonders berücksichtigt hat. Nach einer kurzen gruppenweisen Besprechung der seither gemachten Vorschläge zur Veränderung der Kuhmilch auf die Beschaffenheit der Frauenmilch geht Vf. näher auf sein Verf. (**95**. II. 729) ein. (J. Landw. **44**. 279—98. 16/10. Göttingen.) HAEFCKE.

A. Devarda, *Über die Prüfung der Labpräparate und die Gerinnung der Milch durch Käselab.* Unter Wirkungswert einer Labfl., bezw. eines Labpulvers, versteht man die Anzahl Raumteile frischer, normaler, amphoter reagierender Milch, welche durch einen Teil Labpräparat bei 35° C. in genau 40 Minuten zum Gerinnen gebracht werden. Bei Labpulver werden Gewichtsteile, bei Labfl. Volumenteile gegenüber Milch verstanden. Nach SOXHLET ist die Menge Milch v, welche unter sonst gleichen Umständen durch Lab zum Gerinnen gebracht wird, immer proportional der angewendeten Labmenge l und der Einwirkungsdauer des Fermentes auf die Milch (Gerinnungszeit) t; Wirkungswert $= w$; $\frac{w}{w_1} : \frac{v}{v_1} = 1 : \frac{l\,t}{l_1\,t_1}$; $w : w_1 = v\,l_1\,t_1 : v_1\,l\,t$; $w = w_1 . \frac{v\,l_1\,t_1}{v_1\,l\,t}$. Als Normallab wurde seiner Zeit eine Labfl. angenommen, wovon 1 Teil bei 35° C. 10000 Volumteile normaler frischer Kuhmilch in 40 Minuten zum Gerinnen bringt. Substituiert man in der obigen allgemeinen Formel für w_1 den für Normallab angenommenen Wirkungswert von 10000 und die Gerinnungszeit $=$ 40 Minuten, so erhält der Ausdruck die Form: $w = \frac{40\,v}{l\,t}$, worin w als eine Funktion der Gerinnungszeit t erscheint. Diese Formel kann zur Berechnung des Wirkungswertes eines unbekannten Labes verwendet werden, indem man bei Benutzung einer festgesetzten Menge Milch, sowie einer bestimmten Menge des Labs, die Gerinnungszeit t, d. i. die Einwirkungsdauer des Labes bis zur Dicklegung der Milch, experimentell feststellt. Vf. wandte für die Bestimmung des Wirkungswertes der Labpräparate folgendes modifizierte Verf. von SOXHLET an: 200 ccm frische Normalkuhmilch werden in einem etwa 300 ccm fassenden Glaskolben zunächst auf 35° C. vorerwärmt, hierauf mit 2 ccm der Lablsg. versetzt und der Kolben sanft geschüttelt, während man die Zeit notiert (Uhr mit arretierbarem Sekundenzeiger). Man senkt ein Thermometer in die Milch ein, stellt den Kolben in ein auf 36° erwärmtes Wasserbad und beobachtet unter fortwährendem langsamen Neigen des Kolbens das Abrinnen der Milch an der Glaswand. Die Milch, welche während der ganzen Operation genau 35° haben mufs, wird nach einigen Minuten plötzlich dickflüssig und an der Glaswand käsig und fadenziehend abrinnen, welcher Zeitpunkt genau festzustellen ist. Bei Labfl. verdünne man 10 ccm mit W. auf 200 ccm, bei Labpulver werden genau abgewogene 1,25 g des Pulvers mit W. auf 200 ccm gel. Die angeführten allgemeinen Formeln für die Berechnung des Wirkungswertes gehen bei Benutzung solcher Konzentrationsverhältnisse über in: für Labfl.: $w = \frac{80\,000}{t}$; für Labpulver $w = \frac{640\,000}{t}$. Für die Erzielung befriedigender Resultate ist die strikte Innehaltung unumgänglich. Die Stärke der angewandten Lablsgg. wurde so bemessen, dafs bei guten Präparaten das vorgeschriebene Milchquantum in 5—8 Minuten dickgelegt wird. Die aus Labpulver hergestellten Lsgg. halten sich bei niederer Temperatur höchstens 2 Tage; danach trüben sie sich unter Zurückgehen ihrer Stärke. — Vf. stellte des weiteren eingehende Unterss. an über den Einflufs der Eigenschaften der Milch auf die Bestimmung des Wirkungswertes. Versuche mit normaler Milch von einer Kuh, welche 6 Monate zuvor abkalbte. Versuche mit normaler Durchschnittsmilch, welche von 24 Kühen entnommen wurde. Versuche mit anormaler Milch. Einflufs der Temperatur auf das Gerinnungs-

vermögen der Milch. Einflufs des Schüttelns auf das Gerinnungsvermögen der Milch. Veränderungen des Gerinnungsvermögens der Milch nach dem Melken. Einflufs des Bakterien-Infektions- und des Milchsäuregehaltes der Milch auf die Gerinnungsdifferenzen. Einflufs der Sterilisierung der Milch auf die Gerinnungsdifferenzen. Einflufs einiger Antiseptika. (Landw. Ver.-Stat. **47**. 401—47. 16/10. Wien. k. k. landw.-chem. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

A. Devarda, *Die Acidität der Milch und ein einfaches Verfahren zur Bestimmung derselben.* Der Aciditätsgrad einer Milch wird gekennzeichnet durch die bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zur Neutralisation nötige Alkalimenge. Damit die Bestimmung desselben eine praktische Bedeutung hat, und die erhaltenen Zahlen unter einander vergleichbar sind, mufs die Bestimmung immer nach einem bestimmten Modus erfolgen. Die SOXHLET-HENKEL'sche Methode, nach welcher 50 ccm Milch in einem Kölbchen mit 2 ccm einer $2^0/_0$ig. alkoh. Phenolphtaleïnlsg., die vorher mit Lauge genau neutralisiert ist, versetzt und darauf mit $^1/_4$-N.-Natronlauge bis zur eben bemerkbaren Rötung titriert werden, und wobei die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge den Aciditätsgrad angeben, veränderte Vf. in folgender Weise. In ein Kölbchen von 100 ccm Inhalt (Fig. 93), dessen Marke ganz unten am Halse sitzt, füllt man 100 ccm Milch und darauf bis zur zweiten mit O bezeichneten Marke tropfenweise die $4^0/_0$ige alkoh. Phenolphtaleïnlsg. Alsdann erfolgt der Zusatz von $^1/_{10}$-N.-Natronlauge, bis nach wiederholtem Mischen des Gefäfsinhaltes die Fl. eine dauernd bleibende Rotfärbung angenommen hat. Zum direkten Ablesen der Säuregrade ist der Kolbenhals bis zum Teilstrich 6 auf halbe und ganze Grade eingeteilt. Das vom Vf. Acidimeter genannte Kölbchen liefert mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens Zahlen, die mit denen SOXHLET's gut übereinstimmen, obwohl eine schwächere Lauge und eine geringere Menge Phenolphtaleïnlsg. als bei der Originalmethode verwendet werden. 5 ccm der $^1/_{10}$Normal-Natronlauge entsprechen in diesem Falle einem Grade SOXHLET. (Österr. Molkerei-Ztg. **1896**. Sep. v. Vf.) HAEFCKE.

Fig. 93.

Magnus Blauberg, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung einiger Kindernahrungsmittel, nebst kurzen Angaben über die chemischen Untersuchungsmethoden derselben und den gegenwärtigen Stand der Frage der künstlichen Kinderernährung.* Nach einigen kritischen Betrachtungen über die „rationelle Kinderernährung“, sowie über den gegenwärtigen Stand der „künstlichen Kinderernährung“ wendet sich Vf. zu den von ihm benutzten Untersuchungsmethoden, die im allgemeinen nach bekannten Vorschriften ausgeführt wurden. Bemerkenswert in der Arbeit sind die Angaben über die Bereitungsweise einzelner Präparate. Die Resultate der Unterss. befinden sich in Tabelle S. 1004—5 (Gramme in 100 g Substanz).

Als „Nährstoffverhältnis“ hat Vf. in der Tabelle das Verhältnis der N-haltigen Bestandteile (= 1) zu den N-freien (Kohlehydraten und Fett) angenommen, wobei das Fett, um auf den Wert der Kohlehydrate gebracht zu werden, mit 2,5 multipliziert worden ist. (Arch. Hyg. **27**. 119—75. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

ganz besonders Gewicht legt und bei der Ausarbeitung seines Verf. ganz besonders berücksichtigt hat. Nach einer kurzen gruppenweisen Besprechung der seither gemachten Vorschläge zur Veränderung der Kuhmilch auf die Beschaffenheit der Frauenmilch geht Vf. näher auf sein Verf. (**95**. II. 729) ein. (J. Landw. **44**. 279—98. 16/10. Göttingen.) HAEFCKE.

A. Devarda, *Über die Prüfung der Labpräparate und die Gerinnung der Milch durch Käselab.* Unter Wirkungswert einer Labfl., bezw. eines Labpulvers, versteht man die Anzahl Raumteile frischer, normaler, amphoter reagierender Milch, welche durch einen Teil Labpräparat bei 35° C. in genau 40 Minuten zum Gerinnen gebracht werden. Bei Labpulver werden Gewichtsteile, bei Labfl. Volumenteile gegenüber Milch verstanden. Nach SOXHLET ist die Menge Milch v, welche unter sonst gleichen Umständen durch Lab zum Gerinnen gebracht wird, immer proportional der angewendeten Labmenge l und der Einwirkungsdauer des Fermentes auf die Milch (Gerinnungszeit) t; Wirkungswert $= w$; $\frac{w}{w_1} : \frac{v}{v_1} = 1 : \frac{l\,t}{l_1\,t_1}$; $w : w_1 = v\,l_1\,t_1 : v_1\,l\,t$; $w = w_1 . \frac{v\,l_1\,t_1}{v_1\,l\,t}$. Als Normallab wurde seiner Zeit eine Labfl. angenommen, wovon 1 Teil bei 35° C. 10000 Volumteile normaler frischer Kuhmilch in 40 Minuten zum Gerinnen bringt. Substituiert man in der obigen allgemeinen Formel für w_1 den für Normallab angenommenen Wirkungswert von 10000 und die Gerinnungszeit = 40 Minuten, so erhält der Ausdruck die Form: $w = \frac{40\,v}{l\,t}$, worin w als eine Funktion der Gerinnungszeit t erscheint. Diese Formel kann zur Berechnung des Wirkungswertes eines unbekannten Labes verwendet werden, indem man bei Benutzung einer festgesetzten Menge Milch, sowie einer bestimmten Menge des Labs, die Gerinnungszeit t, d. i. die Einwirkungsdauer des Labes bis zur Dicklegung der Milch, experimentell feststellt. Vf. wandte für die Bestimmung des Wirkungswertes der Labpräparate folgendes modifizierte Verf. von SOXHLET an: 200 ccm frische Normalkuhmilch werden in einem etwa 300 ccm fassenden Glaskolben zunächst auf 35° C. vorerwärmt, hierauf mit 2 ccm der Lablsg. versetzt und der Kolben sanft geschüttelt, während man die Zeit notiert (Uhr mit arretierbarem Sekundenzeiger). Man senkt ein Thermometer in die Milch ein, stellt den Kolben in ein auf 36° erwärmtes Wasserbad und beobachtet unter fortwährendem langsamen Neigen des Kolbens das Abrinnen der Milch an der Glaswand. Die Milch, welche während der ganzen Operation genau 35° haben mufs, wird nach einigen Minuten plötzlich dickflüssig und an der Glaswand käsig und fadenziehend abrinnen, welcher Zeitpunkt genau festzustellen ist. Bei Labfll. verdünne man 10 ccm mit W. auf 200 ccm, bei Labpulver werden genau abgewogene 1,25 g des Pulvers mit W. auf 200 ccm gel. Die angeführten allgemeinen Formeln für die Berechnung des Wirkungswertes gehen bei Benutzung solcher Konzentrationsverhältnisse über in: für Labfl.: $w = \frac{80\,000}{t}$; für Labpulver $w = \frac{640\,000}{t}$. Für die Erzielung befriedigender Resultate ist die strikte Innehaltung unumgänglich. Die Stärke der angewandten Lablsgg. wurde so bemessen, dafs bei guten Präparaten das vorgeschriebene Milchquantum in 5—8 Minuten dickgelegt wird. Die aus Labpulver hergestellten Lsgg. halten sich bei niederer Temperatur höchstens 2 Tage; danach trüben sie sich unter Zurückgehen ihrer Stärke. — Vf. stellte des weiteren eingehende Unterss. an über den Einflufs der Eigenschaften der Milch auf die Bestimmung des Wirkungswertes. Versuche mit normaler Milch von einer Kuh, welche 6 Monate zuvor abkalbte. Versuche mit normaler Durchschnittsmilch, welche von 24 Kühen entnommen wurde. Versuche mit anormaler Milch. Einflufs der Temperatur auf das Gerinnungs-

vermögen der Milch. Einflufs des Schüttelns auf das Gerinnungsvermögen der Milch. Veränderungen des Gerinnungsvermögens der Milch nach dem Melken. Einflufs des Bakterien-Infektions- und des Milchsäuregehaltes der Milch auf die Gerinnungsdifferenzen. Einflufs der Sterilisierung der Milch auf die Gerinnungsdifferenzen. Einflufs einiger Antiseptika. (Landw. Ver.-Stat. **47**. 401—47. 16/10. Wien. k. k. landw.-chem. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

A. Devarda, *Die Acidität der Milch und ein einfaches Verfahren zur Bestimmung derselben.* Der Aciditätsgrad einer Milch wird gekennzeichnet durch die bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zur Neutralisation nötige Alkalimenge. Damit die Bestimmung desselben eine praktische Bedeutung hat, und die erhaltenen Zahlen unter einander vergleichbar sind, mufs die Bestimmung immer nach einem bestimmten Modus erfolgen. Die SOXHLET-HENKEL'sche Methode, nach welcher 50 ccm Milch in einem Kölbchen mit 2 ccm einer 2%ig. alkoh. Phenolphtaleïnlsg., die vorher mit Lauge genau neutralisiert ist, versetzt und darauf mit $^1/_4$-N.-Natronlauge bis zur eben bemerkbaren Rötung titriert werden, und wobei die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge den Aciditätsgrad angeben, veränderte Vf. in folgender Weise. In ein Kölbchen von 100 ccm Inhalt (Fig. 93), dessen Marke ganz unten am Halse sitzt, füllt man 100 ccm Milch und darauf bis zur zweiten mit O bezeichneten Marke tropfenweise die 4%ige alkoh. Phenolphtaleïnlsg. Alsdann erfolgt der Zusatz von $^1/_{10}$-N.-Natronlauge, bis nach wiederholtem Mischen des Gefäfsinhaltes die Fl. eine dauernd bleibende Rotfärbung angenommen hat. Zum direkten Ablesen der Säuregrade ist der Kolbenhals bis zum Teilstrich 6 auf halbe und ganze Grade eingeteilt. Das vom Vf. Acidimeter genannte Kölbchen liefert mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens Zahlen, die mit denen SOXHLET's gut übereinstimmen, obwohl eine schwächere Lauge und eine geringere Menge Phenolphtaleïnlsg. als bei der Originalmethode verwendet werden. 5 ccm der $^1/_{10}$Normal-Natronlauge entsprechen in diesem Falle einem Grade SOXHLET. (Österr. Molkerei-Ztg. **1896**. Sep. v. Vf.) HAEFCKE.

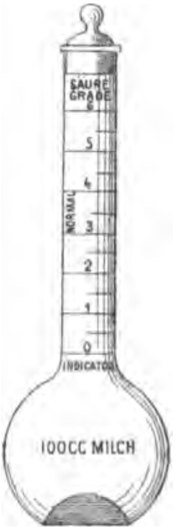


Fig. 93.

Magnus Blauberg, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung einiger Kindernahrungsmittel, nebst kurzen Angaben über die chemischen Untersuchungsmethoden derselben und den gegenwärtigen Stand der Frage der künstlichen Kinderernährung.* Nach einigen kritischen Betrachtungen über die „rationelle Kinderernährung", sowie über den gegenwärtigen Stand der „künstlichen Kinderernährung" wendet sich Vf. zu den von ihm benutzten Untersuchungsmethoden, die im allgemeinen nach bekannten Vorschriften ausgeführt wurden. Bemerkenswert in der Arbeit sind die Angaben über die Bereitungsweise einzelner Präparate. Die Resultate der Unterss. befinden sich in Tabelle S. 1004—5 (Gramme in 100 g Substanz).

Als „Nährstoffverhältnis" hat Vf. in der Tabelle das Verhältnis der N-haltigen Bestandteile (= 1) zu den N-freien (Kohlehydraten und Fett) angenommen, wobei das Fett, um auf den Wert der Kohlehydrate gebracht zu werden, mit 2,5 multipliziert worden ist. (Arch. Hyg. **27**. 119—75. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

ganz besonders Gewicht legt und bei der Ausarbeitung seines Verf. ganz besonders berücksichtigt hat. Nach einer kurzen gruppenweisen Besprechung der seither gemachten Vorschläge zur Veränderung der Kuhmilch auf die Beschaffenheit der Frauenmilch geht Vf. näher auf sein Verf. (**95**. II. 729) ein. (J. Landw. **44**. 279—98. 16/10. Göttingen.) HAEFCKE.

A. Devarda, *Über die Prüfung der Labpräparate und die Gerinnung der Milch durch Käselab.* Unter Wirkungswert einer Labfl., bezw. eines Labpulvers, versteht man die Anzahl Raumteile frischer, normaler, amphoter reagierender Milch, welche durch einen Teil Labpräparat bei 35° C. in genau 40 Minuten zum Gerinnen gebracht werden. Bei Labpulver werden Gewichtsteile, bei Labfl. Volumenteile gegenüber Milch verstanden. Nach SOXHLET ist die Menge Milch v, welche unter sonst gleichen Umständen durch Lab zum Gerinnen gebracht wird, immer proportional der angewendeten Labmenge l und der Einwirkungsdauer des Fermentes auf die Milch (Gerinnungszeit) t; Wirkungswert $= w$; $\frac{w}{w_1} : \frac{v}{v_1} = 1 : \frac{l\,t}{l_1\,t_1}$; $w : w_1 = v\,l_1\,t_1 : v_1\,l\,t$; $w = w_1 . \frac{v\,l_1\,t_1}{v_1\,l\,t}$. Als Normallab wurde seiner Zeit eine Labfl. angenommen, wovon 1 Teil bei 35° C. 10000 Volumteile normaler frischer Kuhmilch in 40 Minuten zum Gerinnen bringt. Substituiert man in der obigen allgemeinen Formel für w_1 den für Normallab angenommenen Wirkungswert von 10000 und die Gerinnungszeit = 40 Minuten, so erhält der Ausdruck die Form: $w = \frac{40\,v}{l\,t}$, worin w als eine Funktion der Gerinnungszeit t erscheint. Diese Formel kann zur Berechnung des Wirkungswertes eines unbekannten Labes verwendet werden, indem man bei Benutzung einer festgesetzten Menge Milch, sowie einer bestimmten Menge des Labs, die Gerinnungszeit t, d. i. die Einwirkungsdauer des Labes bis zur Dicklegung der Milch, experimentell feststellt. Vf. wandte für die Bestimmung des Wirkungswertes der Labpräparate folgendes modifizierte Verf. von SOXHLET an: 200 ccm frische Normalkuhmilch werden in einem etwa 300 ccm fassenden Glaskolben zunächst auf 35° C. vorerwärmt, hierauf mit 2 ccm der Lablsg. versetzt und der Kolben sanft geschüttelt, während man die Zeit notiert (Uhr mit arretierbarem Sekundenzeiger). Man senkt ein Thermometer in die Milch ein, stellt den Kolben in ein auf 36° erwärmtes Wasserbad und beobachtet unter fortwährendem langsamen Neigen des Kolbens das Abrinnen der Milch an der Glaswand. Die Milch, welche während der ganzen Operation genau 35° haben mufs, wird nach einigen Minuten plötzlich dickflüssig und an der Glaswand käsig und fadenziehend abrinnen, welcher Zeitpunkt genau festzustellen ist. Bei Labfll. verdünne man 10 ccm mit W. auf 200 ccm, bei Labpulver werden genau abgewogene 1,25 g des Pulvers mit W. auf 200 ccm gel. Die angeführten allgemeinen Formeln für die Berechnung des Wirkungswertes gehen bei Benutzung solcher Konzentrationsverhältnisse über in: für Labfl.: $w = \frac{80\,000}{t}$; für Labpulver $w = \frac{640\,000}{t}$. Für die Erzielung befriedigender Resultate ist die strikte Innehaltung unumgänglich. Die Stärke der angewandten Lablsgg. wurde so bemessen, dafs bei guten Präparaten das vorgeschriebene Milchquantum in 5—8 Minuten dickgelegt wird. Die aus Labpulver hergestellten Lsgg. halten sich bei niederer Temperatur höchstens 2 Tage; danach trüben sie sich unter Zurückgehen ihrer Stärke. — Vf. stellte des weiteren eingehende Unterss. an über den Einflufs der Eigenschaften der Milch auf die Bestimmung des Wirkungswertes. Versuche mit normaler Milch von einer Kuh, welche 6 Monate zuvor abkalbte. Versuche mit normaler Durchschnittsmilch, welche von 24 Kühen entnommen wurde. Versuche mit anormaler Milch. Einflufs der Temperatur auf das Gerinnungs-

vermögen der Milch. Einflufs des Schüttelns auf das Gerinnungsvermögen der Milch. Veränderungen des Gerinnungsvermögens der Milch nach dem Melken. Einflufs des Bakterien-Infektions- und des Milchsäuregehaltes der Milch auf die Gerinnungsdifferenzen. Einflufs der Sterilisierung der Milch auf die Gerinnungsdifferenzen. Einflufs einiger Antiseptika. (Landw. Ver.-Stat. **47.** 401—47. 16/10. Wien. k. k. landw.-chem. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

A. Devarda, *Die Acidität der Milch und ein einfaches Verfahren zur Bestimmung derselben.* Der Aciditätsgrad einer Milch wird gekennzeichnet durch die bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zur Neutralisation nötige Alkalimenge. Damit die Bestimmung desselben eine praktische Bedeutung hat, und die erhaltenen Zahlen unter einander vergleichbar sind, mufs die Bestimmung immer nach einem bestimmten Modus erfolgen. Die SOXHLET-HENKEL'sche Methode, nach welcher 50 ccm Milch in einem Kölbchen mit 2 ccm einer 2%ig. alkoh. Phenolphtaleïnlsg., die vorher mit Lauge genau neutralisiert ist, versetzt und darauf mit $^1/_4$-N.-Natronlauge bis zur eben bemerkbaren Rötung titriert werden, und wobei die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge den Aciditätsgrad angeben, veränderte Vf. in folgender Weise. In ein Kölbchen von 100 ccm Inhalt (Fig. 93), dessen Marke ganz unten am Halse sitzt, füllt man 100 ccm Milch und darauf bis zur zweiten mit O bezeichneten Marke tropfenweise die 4%ige alkoh. Phenolphtaleïnlsg. Alsdann erfolgt der Zusatz von $^1/_{10}$-N.-Natronlauge, bis nach wiederholtem Mischen des Gefäfsinhaltes die Fl. eine dauernd bleibende Rotfärbung angenommen hat. Zum direkten Ablesen der Säuregrade ist der Kolbenhals bis zum Teilstrich 6 auf halbe und ganze Grade eingeteilt. Das vom Vf. Acidimeter genannte Kölbchen liefert mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens Zahlen, die mit denen SOXHLET's gut übereinstimmen, obwohl eine schwächere Lauge und eine geringere Menge Phenolphtaleïnlsg. als bei der Originalmethode verwendet werden. 5 ccm der $^1/_{10}$Normal-Natronlauge entsprechen in diesem Falle einem Grade SOXHLET. (Österr. Molkerei-Ztg. **1896.** Sep. v. Vf.) HAEFCKE.

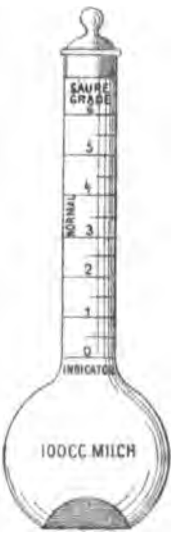


Fig. 93.

Magnus Blauberg, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung einiger Kindernahrungsmittel, nebst kurzen Angaben über die chemischen Untersuchungsmethoden derselben und den gegenwärtigen Stand der Frage der künstlichen Kinderernährung.* Nach einigen kritischen Betrachtungen über die „rationelle Kinderernährung“, sowie über den gegenwärtigen Stand der „künstlichen Kinderernährung“ wendet sich Vf. zu den von ihm benutzten Untersuchungsmethoden, die im allgemeinen nach bekannten Vorschriften ausgeführt wurden. Bemerkenswert in der Arbeit sind die Angaben über die Bereitungsweise einzelner Präparate. Die Resultate der Unterss. befinden sich in Tabelle S. 1004—5 (Gramme in 100 g Substanz).

Als „Nährstoffverhältnis“ hat Vf. in der Tabelle das Verhältnis der N-haltigen Bestandteile (= 1) zu den N-freien (Kohlehydraten und Fett) angenommen, wobei das Fett, um auf den Wert der Kohlehydrate gebracht zu werden, mit 2,5 multipliziert worden ist. (Arch. Hyg. **27.** 119—75. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

sich wieder β- und γ-Ester. Eine teilweise Enolisierung gelingt auch durch kurzes Erhitzen (nicht durch einfaches Schm.) des β-Esters auf 170°. *Antibenzoylbernsteinsäureester* (= γ-Ester, VIII.), F. 75°, zeigt die gleichen Rkk. wie β-Ester, ist jedoch in den bekannten Lösungsmitteln leichter löslich wie letzterer. Darst. siehe β-Ester. Er wird schon bei 150—160° zum Teil enolisiert, vollständig jedoch mit alkoh. Alkk.

$$\begin{array}{cc} \text{VII.} & \text{VIII.} \\ \left(\begin{array}{l} C_2H_5O_2C\cdot CH\cdot COC_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot \dot{C}H\cdot CO_2C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2C_2H_5 \\ C_2H_5O_2C\cdot \dot{C}H\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}\right) & \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot \dot{C}H\cdot CO_2C_2H_5 \end{array} \end{array}$$

Bisphenyloxyacrylsäureester (Enolform des Dibenzoylbernsteinsäureesters) (α-Ester, IX). Das Na-Salz des Esters (+ 2 Mol. Krystall-A.) scheidet sich als gelbliches Krystallmehl beim Versetzen einer w. Lsg. des β- oder γ-Esters in absol. A. mit einer alkoh. Natriumäthylatlsg. ab; aus einer eiskalten wss. Lsg. des Na-Salzes wird der α-Ester mit verd. H_2SO_4 als dickes Öl ausgefällt. Der Ester ist ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf., l. in Sodalsg. und verd. NaOH-Lauge mit gelber Farbe. Seine alkoh. Lsg. wird mit FCl_3 braun. Während sich α-Acetyldibenzoylmethan in alkoh. Lsg. mit Normalnatron u. Phenolphtaleïn scharf austitrieren läfst, gelingt dies beim α-Ester nicht. Der α-Ester geht langsam beim Aufbewahren, rasch bei 130° in ein Gemenge von β- und γ-Ester über. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich beim Einleiten von CO_2 in die wss. Lsg. seines Na-Salzes. In äth. und Benzollsg. ist er recht beständig, in verd. und absol. A. tritt bald Ketisierung ein. Es ist noch unentschieden, ob der α-Ester ein Gemenge stereoisomerer Formen ist, oder ob er eine der drei Konfigurationen IV—VI. darstellt. Seine Überführung in ein Lacton der α-Dibenzoylbernsteinesters. spricht für IV. oder VI. *Lacton der Dibenzoylbernsteinestersäure* (X). Darst.: Eine Lsg. des β-Esters (19,1 g) in sd. A. (50 ccm) wird mit einer h. Lsg. von Na (2,3 g) in A. (100 ccm) versetzt und nach einstündigem Stehen mit W. (500 ccm) verd., dann mit CO_2 gesättigt und ausgeäthert. Aus der ausgeätherten Fl. fällt 20%ig. H_2SO_4 (30 ccm) das Lacton als gelbes, bald erstarrendes Öl; F. 64—68° (aus Lg.). Es giebt eine blaugrüne $FeCl_3$-Rk., ist stark sauer und läfst sich daher titrieren; sein Na-Salz giebt mit Metallsalzen Ndd. Wie die übrigen Verb. dieser Reihe giebt das Lacton ein Chinon von F. 288°.

2. Kapitel: *Über isomere Diacetbernsteinsäureester.* Die theoretischen Ergebnisse sind die gleichen wie beim Dibenzoylbernsteinsäureester, indem drei Isomere (α-, β- und γ-Ester) erhalten wurden, welche mit den vorher beschriebenen korrespondieren (NB. es tritt demnach in den vorstehenden Formeln an Stelle von $—C_6H_5$ einfach $—CH_3$). *Paradiacetbernsteinsäureester* (β-Ester), $C_{12}H_{18}O_6)_2$, schon 1874 von RÜGHEIMER durch Einw. von J auf Natriumacetessigester gewonnen, F. 88—89° (beim β- und γ-Ester sind die FF. nur scheinbare; sie werden verursacht durch teilweise Enolisierung der Ketoester, also Überführung in α-Ester. Der F. bezeichnet also diejenige Temp., wo der Ester aufhört, stabil zu sein, und nennt Vf. diese Temp. „Stabilitätsgrenze"). Der β-Ester reagiert nicht mit $FeCl_3$ und geht ähnlich der entsprechenden β-Benzoylverb. leicht in die Enolform (α-Ester) über. *Bisoxycrotonsäureester* (α-Ester), $C_{12}H_{18}O_6$, aus dem β-Ester durch Einw. von Na in absol. A. dargest., helles Öl, l. in verd. Sodalsg., wird mit $FeCl_3$ bordeauxrot. Der α-Ester ist äufserst labil und geht unter denselben Bedingungen wie der entsprechende α-Benzoylester, aber leichter (rasch schon beim Erwärmen über 60°, welche Temp. daher die Stabilitätsgrenze) in die isomeren β- und γ-Ketoester über. Der α-Ester vermittelt zweifellos die bekannte Umwandlung des β-Diacetbernsteinsäureesters in Isocarbopyrotritarsäureester (α-Diacetbernsteinestersäurelacton) und Carbopyrotritarsäurediäthylester bei der Destillation (**94.** I. 1146), weshalb ihm die Konfiguration der Form IV zukommt, welche allein den gleichzeitigen Übergang in Lacton und

Furfuranderivate erklärt. Diese Annahme wird durch folg. Rkk. gestützt: Die alkoh. Lsg. des Na-Salzes des α-Esters giebt mit Natriumäthylat Isocarbopyrotritars., bezw. deren Ester. Dasselbe Na-Salz liefert mit starken SS. Furfuranderivate, mit k. wss. NH_3 Dimethylpynoldicarbonsäureester. Vf. giebt eine theoretische Erklärung, weshalb von den drei möglichen Formen (IV—VI) gerade IV bei der Enolisierung des β-Diacetbernsteinsäureesters gebildet wird, und warum die Diacetbernsteins. sehr leicht ein Monolacton, aber kein Dilacton bildet. — *Antidiacetbernsteinsäureester* (γ-Ester), F. 68° (?), entsteht neben β-Ester bei der Ketisierung des α-Esters; Trennung durch fraktionierte Krystallisation schwierig. Stabilitätsgrenze ca. 67° (Rk. mit $FeCl_3$ auf α-Ester tritt ein).

IX.

$C_6H_5\cdot C(OH):C\cdot COOC_2H_5$
$\cdot$
$C_6H_5\cdot C(OH):C\cdot COOC_2H_5$

X.

$C_6H_5\cdot C\!=\!C\cdot COOC_2H_5$
$O<\quad |$
$CO\cdot C:C(OH).C_6H_5$

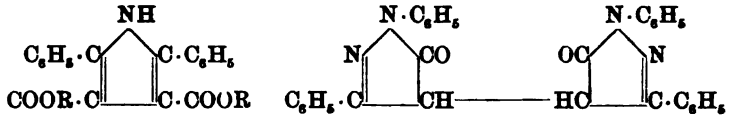
3. Kapitel: *Schlufsfolgerungen aus dem experimentellen Material.* Durch die vorliegenden Ergebnisse bei den Diacylbernsteinsäureestern werden die wichtigen experimentellen Resultate der Unterss. von W. Wislicenus (**96.** I. 1233) u. Claisen (**96.** I. 1192) bestätigt. Bezüglich der theoretischen Deutung dieser Unterss. weichen jedoch Vf.'s Ansichten von denen genannter Autoren ab. Letztere folgern aus ihren Beobachtungen, dafs die α-Formen bei höheren Temperaturen stabil seien, was sehr unwahrscheinlich ist. Die „Stabilitätsgrenzen" der drei Diacetbernsteinsäureester (α, β, γ) liegen bei ca. 60°, 85° und 68°. Unterhalb 60° können alle drei Formen auftreten, bei 60—68° nur β und γ, bei 68—85° nur β. Über 90° ist der Diacetbernsteinsäureester eine „tautomere" Substanz, in welcher Enol- und Ketoformen sich unter fortwährender Umformung in einem Gleichgewichtszustande befinden. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim α-Acetyldibenzoylmethan von Claisen. Der Begriff „Tautomerie" wird vom Vf. jetzt so definiert: „Tautomere Substanzen sind solche Gemische isomerer Verbindungsformen, deren Temperatur oberhalb der Stabilitätsgrenzen der einzelnen Bestandteile liegt" (vgl. **94.** II. 422; **95.** I. 917 und vorst. Ref. Kap. 4).

4. Kapitel: *Über isomere Diacetbernsteinsäuren* (bearbeitet mit **J. Schmidt**). Die früher (Knorr und Haber **94.** I. 1147) als α-S. bezeichnete S. von F. 160° wird jetzt γ-S. genannt; dieselbe geht durch Umlagerung mit H_2SO_4 oder HCl in eine β-S. über. Eine dritte unbeständige Diacetbernsteins, welche früher β-S. benannt wurde, ist eine Enolform und heifst daher in Zukunft α-S. (ihr Ester = α-Ester der obigen Abh.). Ihr Lacton ist die schon beschriebene Isocarbopyrotritans. — *γ-Diacetbernsteinsäure*, $C_8H_{10}O_6$. Die frühere Ausbeute konnte nicht verbessert werden; als Hauptprod. entsteht ein s. Sirup, welcher destilliert unter CO_2-Entw. eine S. $C_7H_{10}O_4$ F. 164° liefert. Die γ-S. giebt ein Phenylhydrazinsalz und ein zers. Ag-Salz. *γ-Diacetbernsteinestersäure*, $C_{10}H_{14}O_6$, bei einem Versuche der Darst. der γ-S. zufällig erhalten, F. 150—152° (Zers.), wl. in Ä. u. k. W., l. in A. u. Eg. — *β-Diacetbernsteinsäure*, farblose Würfel aus W., F. 185—186° (Zers.), weniger l. wie γ-S. Entsteht beim raschen Erhitzen von γ-S. (5 g) mit konz. H_2SO_4 (15 ccm) auf 170°.

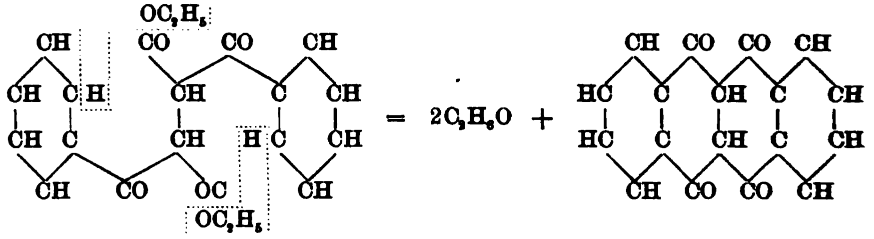
5. Kapitel: *Über die Einwirkung von Ammoniak und Phenylhydrazin auf β- und γ-Dibenzoylbernsteinsäureester und über das Verhalten dieser Ester in der Wärme* (bearbeitet von **J. Schmidt**). I. Verhalten der Ester gegen NH_3. Beide Ester werden durch NH_3 schwieriger in Pyrrolderivate verwandelt als die Diacetbernsteinsäureester. *2,5-Diphenylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester* (XI) entsteht beim Erwärmen der Ester mit essigs. NH_4 in Eisessig, Prismen aus A., F. 150—152°, wl. in Ä., unl. in W., Alkk. und verd. SS. Giebt keine Fichtenspansk. — II. Verhalten gegen

Phenylhydrazin. Beide Ester geben in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin *Bisdiphenylpyrazolon* (XII), F. 316—317° aus Eg. (vgl. KNORR und SCHEIDT **94**. I. 1148; die Formel ist, wahrscheinlich infolge eines Druckfehlers in den „Berichten", unrichtig wiedergegeben). Arbeitet man dagegen in Eg., so entsteht neben dem Pyrazolon noch *1-Phenylamido-2,5-diphenylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*, $C_{28}H_{28}N_2O_4$, weiße Blättchen aus Eg., F. 184—85°. Der Ester färbt sich beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 dunkelrot, giebt keine Fichtenspanrk. und geht mit sd. alkoh. KOH in seine bei 154° schm. Dicarbons. über, welche mit $1\,H_2O$ aus verd. A. krystallisiert.

XI. XII.



III. Verhalten der Ester in der Wärme. Erhitzt man die beiden Ester einige Minuten auf 270—290°, so entsteht unter Austritt von A. ein *Chinon* $C_{18}H_{10}O_4$ (vgl. KNORR und SCHEIDT l. c.):



Hierbei sublimiert ein Teil des Chinons in gelben Krystallen; der übrige Teil wird aus der rot-gelben Schmelze mit A. ausgekocht und aus sd. Acetessigester umkrystallisiert, F. 288—289° (Ausbeute ca 13%). Das Chinon ist ein *Dibenzoylbernsteinsäuredoppelanhydrid*, unl. in Alkk., l. in konz. H_2SO_4 mit purpurroter Farbe; seine Bildung ist für alle drei Ester charakteristisch. Beim Erhitzen des Chinons mit viel konz. wss. NH_3 entsteht wahrscheinlich ein *Hydrochinon*, $C_{18}H_9(NH_2)O_2(OH)_2$, gelbe Säulen, F. 202—203°, dessen ammoniak. Lsg. Silberlsg. schon in der Kälte reduziert. Reduktionsversuche des Chinons gaben keine charakteristischen Verbb.; mit Zn und Eg. wurde eine weiße Substanz, F. 138—150°, erhalten; Destillation des Chinons über Zinkstaub lieferte ein O-freies Öl. Leitet man salpetrige S. in eine Lsg. des Chinons, so erhält man weiße zers. Krystalle eines *Additionsprod.* $C_{18}H_{10}O_4 + 2\,HNO_2 + 1^1/_2 C_2H_4O_2$, welche in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte wl. sind und sich bei 60° zers. Derselbe Körper, wenn auch etwas beständiger, entsteht auch anfänglich beim Einleiten von HNO_2 in ätherische Lsg. des Chinons; beim weiteren Einleiten macht sich jedoch bald Gasentw. (= Zers. des Ä.) bemerkbar, welche (das Einleiten wird dann unterbrochen) bald so stürmisch wird, daß gekühlt werden muß. Es geht dabei die vorher ausgeschiedene weiße Krystallm. kurze Zeit wieder in Lsg., und nach Beendigung der Rk. scheiden sich gelbliche Prismen von *Benzoylbrenztraubensäure*, $C_{10}H_8O_4$, aus, F. 156—158°. Der Ä. wird dabei hauptsächlich zu Essigs. oxydiert. Die Rk. ist noch nicht aufgeklärt. Die S. färbt konz. H_2SO_4 schon in geringen Spuren purpurrot und giebt mit Resorcin eine intensiv rote Schmelze. Bei Darst. des Chinons wurde in sehr geringer Menge als Zwischenprod. ein *Dibenzoylbernsteinestersäureanhydrid*, $C_{22}H_{18}O_6$, F. 198—200°, gewonnen (also entstanden durch Austritt von nur 1 Mol. A. aus Dibenzoylbernsteinsäureester).

welches in organ. Lösungsmitteln mit grüner Fluorescenz wl. ist und beim Erhitzen leicht in das Chinon übergeht. — Die Unters. wird fortgesetzt. (LIEBIG's Ann. **293**. 70—120. 30/10. [18/8.].) V. SODEN.

Fr. Fichter, *Über eine allgemeine synthetische Methode zur Gewinnung von γ-δ-ungesättigten Säuren.* Die Methode besteht in der Dest. von *δ-Lakton-γ-carbonsäuren*, welche quantitativ bei der Reduktion der entsprechenden zweibasischen Ketonsäuren, resp. deren Ester (vgl. GANTTER, Inaug.-Diss. Würzburg 1878) entstehen. — *Reduktion des Acetoglutarsäureesters: δ-Caprolakton-γ-carbonsäure.* Der Acetoglutarsäureester wird mit Na-Amalgam reduziert und verseift, die entstehende Säure ist *δ-Caprolakton-γ-carbonsäure*, Täfelchen (aus Ä. + PAe.), F. 107—108°. Die stattfindenden Rkk. sind die folgenden:

$$\begin{array}{c} \quad\quad COO\cdot C_2H_5 \\ \quad\quad | \\ CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 + H_2 + H_2O = \end{array}$$

Acetoglutarsäureester.

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad\quad\quad COOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ 2C_2H_5OH + CH_3\cdot CH\cdot OH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH. \end{array}$$

Hexanol-5-säure-1-methylsäure-4.

$$\begin{array}{lcl} \quad\quad\quad COOH & & \quad\quad\quad COOH \\ CH_3\cdot CH\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH & = H_2O + & CH_3\cdot CH\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \quad | & & \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad | \\ OH & & \quad\quad O\text{———————}CO \end{array}$$

Hexanolid-1.5-methylsäure-4 = δ-Caprolakton-γ-carbonsäure.

Das Verhalten dieser S. ist dem der niedrigeren homologen S., δ-Oxy-α-methylglutars. vollkommen analog.

Destillation der δ-Caprolakton-γ-carbonsäure. Das Destillat ist ein schweißartig riechendes Öl und eine kryst. Verb. Die ölige Säure wird mit Wasserdämpfen abdestilliert. Die rückständige, kryst. S. ist eine der δ-Caprolakton-γ-carbons. isomere S., $C_7H_{10}O_4$, F. 152°. — Die flüchtige S. (36% vom Gewicht der angewandten Laktonsäure), $C_6H_{10}O_2$; K. 206,5°, welche aus der Laktons. unter Abspaltung von CO_2 entstanden ist, ist mit β-γ-Hexens. (Hydrosorbins.) isomer. Vf. betrachtet die S. als *γ-δ-Hexensäure*, welche nach der Gleichung:

$$\begin{array}{lcl} \quad\quad\quad COOH & & \\ CH_3\cdot CH\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2 & = CO_2 + & CH_3\cdot CH : CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ \quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad | & & \\ O\text{———————}CO & & \end{array}$$

aus der Laktons. sich gebildet hat. Abgesehen vom E. —10° der S. unterscheidet dieselbe sich von der Hydrosorbins. durch das Cd-Salz, $(C_6H_9O_2)Cd.2H_2O$, welches in h. W. leichter l. ist, als in kaltem und sehr schön krystallisiert, während das Cd-Salz der Hydrosorbins. in h. W. schwerer l. ist, als in k. W. Beim Kochen mit 20%ig. NaOH wurde die γ-δ-Hexensäure nicht verändert, während β-γ-Hexens. in α-β-Hexens. teilweise umgelagert wird (vergl. FITTIG, SPENZER und BAKER, **95**. I. 261. 264. 266). — Die vorstehende Synthese wurde durch Reduktion des Benzoylglutarsäureesters etc. bereits geprüft, es sollen auch Propionyl- und Butyrylglutarsäureester untersucht werden. — Ungesättigte SS., deren Doppelbindung noch weiter vom Carboxyl entfernt liegen, können auch nach dieser Methode dargestellt werden.

Aus Acetessigester u. γ-Chlorbuttersäureester wurde Acetyladipinsäureester gewonnen, derselbe zu ε-Oxy-α-äthyladipinsäure reduziert und aus diesem beim Destillieren δ-ε-Heptensäure dargestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2367—72. 26/10. [Oktbr.] Basel. Univ.-Lab.) HESSE.

Karl Stiepel, *Die Inversion von Zuckerlösungen mittels schwefliger Säure.* II. Teil (Forts. von S. 890). Anschließend an die im I. Teil besprochene Einw. der schwefligen S. auf reine Zuckerlsgg. bringt Vf. zunächst die Berechnung der Inversionskonstante der schwefligen S. für solche reinen Zuckerlsgg., um dann auf die invertierende Wirkung der schwefligen S. auf unreine Zuckerlsgg. überzugehen. Der experimentelle Teil dieses Abschnittes enthält: a. eine Versuchsreihe mit schwefligsaurem und salzsaurem Kali + schwefliger S.; b. eine Versuchsreihe mit organisch sauren Salzen + schwefliger S. und c. eine Versuchsreihe mit verdünnter Melasse. Die Endergebnisse dieses Abschnittes faſst Vf. folgendermaſsen zusammen: Für unreine Zuckerlsgg. ist zu unterscheiden zwischen 1. dem Einfluſs der vorhandenen Salze, bezw. Nichtzuckerstoffe (bezüglich dieses Einflusses ergeben sich ähnliche Verhältnisse für die schweflige S. im speziellen, wie sie SPOHR für andere SS. bereits im allgemeinen beobachtet hatte); 2. der invertierenden Wirkung des gebildeten sauren schwefligsauren Kalis (dieselbe ist bedeutend schwächer, als diejenige der freien schwefligen S.); 3. der invertierenden Wirkung der durch die schweflige S. aus ihren Verbb. ausgetriebenen organischen SS. — Sieht man von den Nebenwirkungen ab, welche durch diese drei Einflüsse bedingt sind, so erfolgt die Inversion durch freie schweflige S. auch für unreine Zuckerlsgg. nach der GULDBERG-WAAGE'schen Regel. Es muſs also die geringste Menge freier schwefliger S. in unreinen Zuckerlösungen (z. B. Säften, Sirupen und Melassen) auch in der Kälte bereits Inversion hervorrufen. Neben diesem Einfluſs der freien schwefligen S. wird derjenige der Nichtzuckerstoffe, des sauren Sulfits, sowie der freien organischen SS. bei niederer Temperatur so gering, daſs er in der Praxis zuweilen ganz wird vernachlässigt werden können. Bei höherer Temperatur hingegen tritt der Einfluſs der drei genannten Nebeneinflüsse stärker hervor, so daſs also alsdann auch bei so ungenügendem Zusatz von schwefliger S., daſs nur saures Sulfit und freie organische SS., aber keine freie schweflige Säure vorhanden ist, die Inversion dennoch bedeutend werden kann. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896**. 746—61. Berlin. Lab. d. Ver. für Rübenzucker-Ind.) HAEFCKE.

Berthelot und **G. André**, *Untersuchungen über die Arabinose.* Die Unterss. über die Glucosen (vgl. S. 958) wurden auf Arabinose ausgedehnt. Die Pentosen sind durch ihre glatte Umwandlung in Furfurol charakterisiert. Diese Verb. entsteht nach den Unterss. von BERTHELOT und RIVALS fast ohne Wärmeabsorption. Beide Verbb., Arabinose und Furfurol, sind endothermische Verbb. mit fast identischer Wärmeabsorption: Arabinose = —86 Cal., Furfurol = —88 Cal. — Vff. haben eingehend die Einw. von W., von SS. verschiedener Konzentration auf Arabinose und Furfurol sowohl im geschlossenen Rohr, als auch unter Abdestillation der flüchtigen Prodd. untersucht. Bestimmt wurden: die Humussubstanz, Furfurol, Ameisens. und CO_2. — Vff. beschreiben ihre Verss. eingehend in analoger Weise wie in der ersten Mitteilung (l. c.) und folgern aus ihren Verss., daſs unter dem Einfluſs von verd. SS. die Arabinose drei gleichzeitige Rkk. zeigt: 1. Die Bildung von Furfurol. Durch die beträchtlichere Menge desselben unterscheiden sich die Pentosen von den eigentlichen Glucosen. — 2. Die Bildung von Humussäure. Dieselbe findet besonders bei Operation in geschlossenen Gefäſsen in reichlichem Maſse statt. Bei beiden Zuckerarten wird bei Einw. von konzentrierten SS. fast der gesamte Kohlenstoff in Humussäure verwandelt. Bei der Arabinose findet die Bildung der Humussäure leichter, als bei den Glucosen statt, selbst bei Anwendung von verd. SS. — 3. Die

langsame Bildung von Kohlensäure. Diese ist eine neue, gemeinsame Eigenschaft der Pentosen u. Glucosen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 625—31. [26/10.*].) HESSE.

Marcel Delépine, *Thermochemische Untersuchung des Hexamethylenamins und seiner Nitrosoderivate.* Für Hexamethylenamin wurde die Verbrennungswärme 1005,85 Cal. (für konst. Vol.) und 1006,53 Cal. (für konst. Druck) ermittelt u. daraus die Bildungsgleichung:

$$C_6 + H_{12} + N_4 = C_6H_{12}N_4 \text{ (kryst.) . . . . } -26{,}73 \text{ Cal.}$$

berechnet. Die Lösungswärme des Hexamethylenamins (1 Mol. in 1,5—2,5 l W.) bei 15° ist gleich 4,80 Cal. — Die Verbrennungswärme des Hexamethylenamindinitrats ist gleich 957,28 Cal. (für konst. Vol.) und 955,86 Cal. (für konst. Druck). Die Bildungsgleichung ist:

$$C_6 + H_{14} + N_6 + O_6 = C_6H_{12}N_4.2HNO_3 \text{ . . . } +92{,}94 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme in W. bei 15° ist gleich —15,26 Cal.

Das Nitrosoderivat $(CH_2)_5(NO)_2N_4$ zeigt eine Verbrennungswärme von 873,14 Cal. (für konstantes Vol.) und 872,28 (für konstanten Druck). Die Bildungsgleichung dieser Verb. ist:

$$C_5 + H_{10} + N_6 + O_2 = C_5H_{10}N_6O_2 \text{ (kryst.) . . . . } -55{,}78 \text{ Cal.}$$

Für das zweite Nitrosoderivat, $(CH_2)_4(NO)_4N_4$, F. 105°, wurde die Verbrennungswärme 747,24 Cal. (für konst. Vol.) und 745,96 Cal. (für konst. Druck) gefunden. Die Bildungsgleichung ist daher:

$$C_4 + H_8 + N_8 + O_4 = C_4H_8N_8O_4 \text{ . . . . . } -91{,}76 \text{ Cal.}$$

Der Ersatz von CH_2 durch 2NO bewirkt also eine Verminderung der Bildungswärme dieser Verbb. und macht dieselben stark endothermisch. Während Hexamethylen sehr beständig ist und im Vakuum destilliert werden kann, zersetzen sich die anderen Verbb. unter Gasentwicklung. Die zweite Substitution bewirkt eine beträchtlichere Verminderung, als die erste. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 650 bis 653. [26/10.*].) HESSE.

Roland Scholl, *Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils.* Zur Synthese des Nitroacetonitrils, $CH_2NO_2.CN$, wurden zwei Wege ins Auge gefafst:

$$\text{I. } NO_2CH_2Na + BrCN = NaBr + NO_2.CH_2.CN$$
$$\text{II. } CN.CH_2J + AgNO_2 = AgJ + CN.CH_2.NO_2.$$

Bei I. entstand wieder Erwarten Monobromnitromethan, bei II. u. a. ein Körper $C_4H_2N_4O_3$, der sich von 2 Mol. intermediär gebildeten Nitroacetonitrils unter Abspaltung von 1 Mol. W. vermutlich ebenso ableitet wie LECCO's Methazonsäure von Nitromethan:

$$2CH_3NO_2-H_2O = C_2H_4N_2O_3$$
$$2CN.CH_2NO_2-H_2O = C_4H_2N_4O_3 \text{ oder } (CN)_2C_2H_2N_2O_3$$

Nitroacetonitril Cyanmethazons.

1. Einwirkung von BrCN auf Natriumnitromethan. Die Rk. verläuft teilweise in dem Sinne:

$$CH_2NO_2Na + CNBr = NaCN + CH_2NO_2Br.$$

Daneben entstand wahrscheinlich azulmsaures Salz. — 2. Einwirkung von $AgNO_2$ auf Jodacetonitril. $CH_2J.CN$ ist ein farbloses, schweres, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, K_{720}. mm 182—184° (u. Zers.). Durch Eintragen von $AgNO_2$ in h. Acetonitril-Bzl.-Lsg. entsteht unter Entw. von NO und AgJ-Abscheidung ein

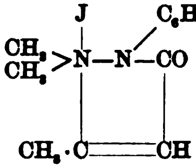
krystall. Körper, F. 72°, und ein fl. Hauptprod., die *Cyanmethazonsäure*, $C_4H_2N_4O_3$; gelbes Öl, K_{12}. mm 160—162°; l. in Alkalien, explodiert beim plötzlichen Erhitzen. HCl zers. die Säure schon beim Stehen in der Kälte, leichter im Druckrohr bei 60° unter Gasentw. (keine braunen Dämpfe) in viel Oxals. und wenig Hydroxylamin, so dafs die S. noch als Nitril aufzufassen ist. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 bildet sich anfangs N_2O, später CO_2 und CO; rauchende HNO_3 verändert die S. scheinbar nicht. Die S. ist l. in Alkalien; H_2SO_4 fällt aus der alkal. Lsg. unter HCN-Entw. ein Öl, dafs zu Krystallen, F. 105—107°, erstarrt. Auf Zusatz von Na-Äthylat zur konz. alkoh. Lsg. scheidet sich $NaNO_2$ aus, auf Zusatz von Benzylamin das Benzylaminnitrit von CURTIUS. — Durch Erhitzen der Cyanmethazons. mit viel W. am Rückflufskühler entsteht ein kryst. Körper, $C_6H_4N_4O_2$, F. 72°, welcher bereits im Rohöl in den höchsten Fraktionen auftritt. Wahrscheinlich wird Cyanmethazonsäure durch W. in Nitroacetonitril verwandelt, das unter Verlust von 2HNO₂ in $C_6H_2N_4O_2$ übergeht:

$$3C_2H_2N_2O_2 - 2HNO_2 = C_6H_4N_4O_2.$$

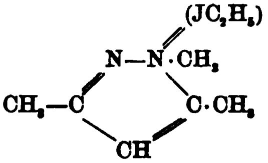
Die Verb. ist unl. in CS_2 und Lg., swl. in W., A., Ä. und Chlf., ll. in Aceton; l. in NaOH-Lsg. unter Zers. HCl verwandelt die Verb. in Oxals. etc. — Hiernach liefert das Nitroacetonitril andere Umwandlungs-, bezw. Zers.-Prodd., wie die Knallsäure, und ist mit letzterer nicht identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2415—21. [25/10.] Karlsruhe. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HEFELMANN.

Ludwig Knorr, *Untersuchungen in der Pyrazolreihe.* II. Abhandlung. *Beiträge zur Kenntnis des Antipyrins.* I. **Ludwig Knorr**, *Über das Verhalten des Antipyrins gegen Halogenalkyle.* Die gegen die früher aufgestellte Antipyrinformel gemachten Einwände sind nicht bestätigt worden. Dagegen veranlafste das Studium der Einw. von Halogenalkylen auf Antipyrin eine weitere Interpretation dieser Formel. Nur unter Berücksichtigung der intramolekularen Atombewegung sind die Additionsreaktionen des Antipyrins erklärbar (vgl. unten, Kapitel 4). — Bei zahlreichen, schon vor Jahren vom Vf. und von MERLING angestellten Verss., das Jodmethylat des tertiären Antipyrins zu gewinnen, wurden stets Gemenge von 4-Methylantipyrin und 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethyl-5-pyrazolon erhalten. Es gelingt aber, bei ca. 60° und auch bei Zimmertemperatur Jodalkyle mit Antipyrin zu quaternären Jodiden zu vereinigen. Die entstehenden Verbb. haben nicht die zunächst zu erwartende Konstitution I., denn das Jodäthylat des Antipyrins ist mit dem Jodmethylat des *Homoantipyrins* (1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon), F. 72—73° (Darst. soll später angegeben werden), isomer, während beide Verbb. identisch sein müfsten, wenn sie

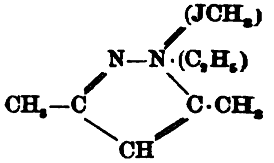
I.



II.

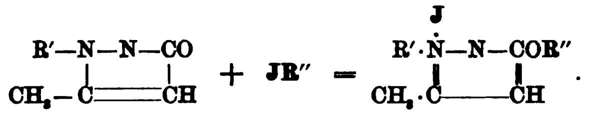


III.



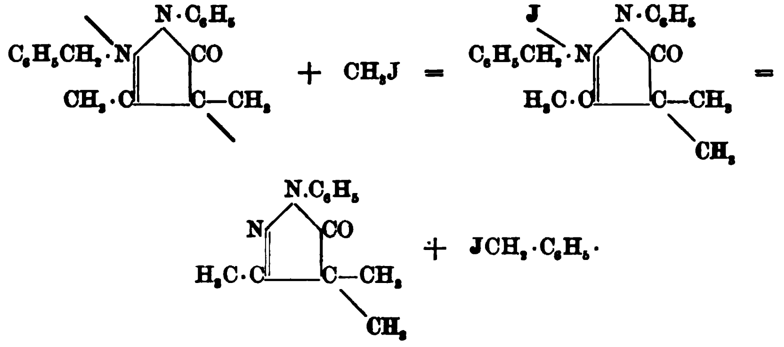
wahre Antipyrinjodalkylate wären. Da die Addition der Jodalkyle am (1)-Stickstoff des Antipyrins wahrscheinlich nicht erfolgt, es auch nicht gelang, Jodmethyl an den N von Säureamiden, wie Acetylmethylanilin und Benzoylmethylanilin, anzulagern, andererseits nach Verss. von **Schröder** das Jodäthylat des 1.3.5-Trimethylpyrazols (II.) mit dem Jodmethylat von 1-Äthyl-3.5-dimethylpyrazol (III.) identisch ist, die obigen Additionsprodd. also nicht stereoisomer sein können, so mufs der Reaktionsverlauf bei der Addition von Jodalkylen an Antipyrin anormal sein.

Beim Vergleich der Jodalkylate der Phenoläther des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons mit den aus Antipyrin und Jodalkyl gewonnenen Prodd. ergab sich nun die Identität der entsprechenden Verbb. der beiden Reihen, also sind die obigen Verbb. aus Jodalkyl und Antipyrin Jodalkylate der Phenoläther des technischen Pyrazolons. Die Bildung dieser im folgenden *Antipyrinpseudojodalkylate* genannten Verbb. erfolgt nach folgender Gleichung:



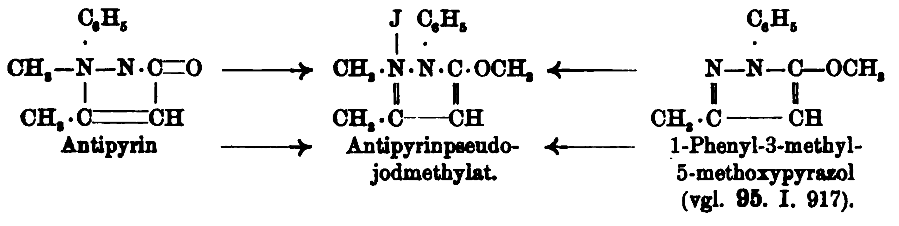
Diese Verbb. verhalten sich in einigen Rkk. anders als die gewöhnlichen quaternären Verbb. Beim Schmelzen zerfallen sie nicht in Jodalkyl und Phenoläther, sondern es entstehen Jodalkyl und Antipyrin, und zwar schon bei ca. 80°. Beim Erwärmen mit NaOH bildet sich aus den Antipyrinpseudojodalkylaten Antipyrin.

1. Kapitel. *Verhalten des Antipyrins gegen Jodmethyl bei Temperaturen zwischen 80° und 200°.* Vf. beschreibt eingehend die Verss., welche, wie oben erwähnt, zu 4-Methylantipyrin, K_{174}. 308°, K_{760}. 362°, u. 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethyl-5-pyrazolon, K_{174}. 262°, K_{760}. 309°, führten. Das primäre Reaktionsprod. ist 4-Methylantipyrin, aus diesem bildet sich bei weiterer Einw. des CH_3J das Phenyltrimethylpyrazolon. Aus eingehenden, gemeinsam mit **M. Giese** und **E. Labes** angestellten Verss. folgert Vf., daſs das in die Stelle (4) eintretende Methyl vom Jodmethyl stammt, und daſs das Alkyl (2) vom N als Jodalkyl abgespalten wird. Folgende Gleichungen legen die Auffassungen des Vf.'s dar:

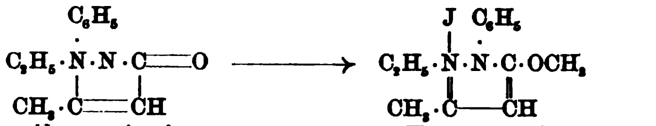


In einigen anderen Gleichungen stellt Vf. die Bildung von 4-Methylantipyrin dar.

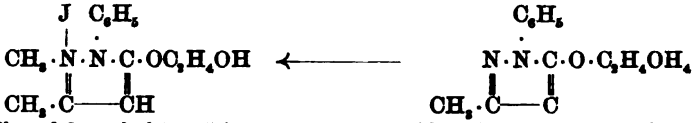
2. Kapitel. *Über die Pseudojodalkylate der Antipyrine.* Die Bildung dieser Verbb. (vgl. oben Einleitung) erfolgt nach folgenden Gleichungen:



Analog ist die Reaktionsgleichung für das *Antipyrinpseudojodäthylat (1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazoljodmethylat.* — Ferner:



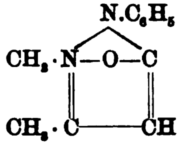
Homoantipyrin. Homoantipyrinpseudojodmethylat.



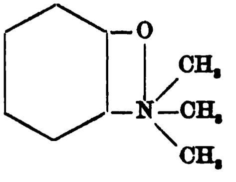
1-Phenyl-3-methyl-5-oxäthoxypyrazoljodmethylat. 1-Phenyl-3-methyl-5-oxäthoxypyrazol (vgl. **95**. I. 917).

Die Darst. der quaternären Jodide erfolgt langsam beim Stehen der Lsg. des Antipyrins oder des Phenoläthers mit einem Überschuſs von Jodalkyl am warmen Ort oder schneller beim Erhitzen der Komponenten auf 60° (Rohr). Die *Antipyrinpseudojodalkylate* sind l. in W., A., Chlf., unl. in Ä. und Bzl., feuchtes Silberoxyd macht die Ammoniumbasen frei, welche beim Erwärmen in Antipyrin und Alkohole zerlegt werden. Über das Verhalten der Verbb. gegen Alkalien u. beim Schmelzen vergl. oben. Gegen sd. W. sind die Pseudojodalkylate beständig (vgl. dagegen das Antipyrinchlorbenzoylat unten). — *1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazoljodmethylat (Antipyrinpseudojodmethylat)*; Formel siehe oben, monokline Krystalle, D^{22}. 1,580, F. 130° (Zers.). Die nach beiden Verff. gewonnenen Krystalle wurden auch bei der krystallographischen Unters. für vollkommen identisch befunden. — Chloroplatinat, orange Nadeln, F. 214° (zers.). — *1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazoljodmethylat (Antipyrinpseudojodäthylat)*, monokline Krystalle, $D^{17,5}$. 1,583, F. 113—116°, krystallographische Eigenschaften vgl. Original. — Chloroplatinat, F. 198° (Zers.). — *1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazoljodäthylat (Homoantipyrinpseudojodmethylat)* (Formel siehe oben), F. 114—115°. — Chloroplatinat, orange Prismen, F. 195°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-oxäthoxypyrazoljodmethylat*, F. 129—130°. — Chloroplatinat, orangefarbene Prismen, F. 202°. — Vf. bespricht am Schlusse dieses Kapitels die Möglichkeit, das Antipyrin als Phenolbetain (IV.), resp. als inneres Salz der Phenolammoniumbase aufzufassen. Verss., welche mit dem GRIESS'schen o-Trimethylphenolammonium (V.) unternommen wurden, ergaben indes, daſs dieses sich zu Jodalkylen ganz anders verhält. Man kann daher das Antipyrin nicht als Phenolbetain auffassen, vielmehr reagiert es mit Jodalkylen wie eine ungesättigte Verb. der Formel VII.

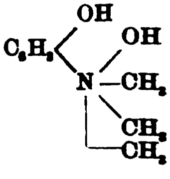
IV.



V.



VI.

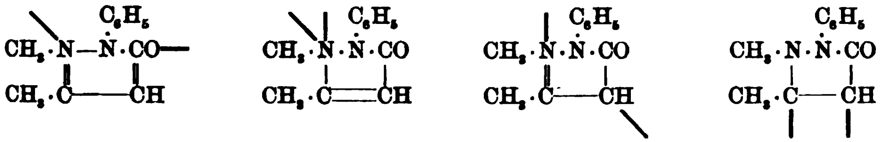


3. Kapitel. *Widerlegung der Phenolbetainformel für Antipyrin durch den Vergleich des Antipyrins mit dem Betain des o-Oxyphenyltrimethylammoniumhydroxyds* (vergl. GRIESS, Ber. **13**. 246). Das wasserhaltige Prod. von GRIESS wird vom Vf. als die Phenolammoniumbase (VI.) betrachtet. Das Betain nimmt leicht W. auf, die wss. Lsg. reagiert alk. Wenn Antipyrin das innere Salz (IV.) einer Phenolammonium-

base wäre, so müßte diese Base aus Antipyrin darstellbar sein, auch müßte Antipyrin sich in das isomere 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol umlagern. Das Antipyrin verhält sich aber durchaus nicht so. Desgleichen zeigen auch die Jodalkyladditionsprodd. des Betains von GRIESS nicht die Rkk. der Antipyrinpseudojodalkylate, denn sie sind beständig gegen Alkalien und verhalten sich anders bei der trockenen Dest. Sie zerfallen unter Abspaltung des Jodalkyls vom N, wie die gewöhnlichen quaternären Jodide.

4. Kapitel. *Schlußbemerkungen über intramolekulare Atombewegung und die Konstitution des Antipyrins.* Vf. ist der Meinung, daß chemische Rkk. nicht eintreten können, wenn alle Moleküle der chemischen Verbb. in dem Zustande wären, wie sie durch die Strukturformeln ausgedrückt werden, daß vielmehr die Rkk. erst möglich werden, wenn oberhalb einer Temperaturgrenze eine Anzahl der Moleküle dissociiert ist. „Alle chemischen Rkk., auch die der Nichtleiter, sind durch das Vorhandensein freier Valenzen (oder Valenzkörper) (vergl. **94.** II. 424) bedingt.“ Die weitergehenden Ausführungen des Vf.'s lassen sich im Auszug nicht wiedergeben u. sei auf das Original verwiesen. Von der LAAR'schen Hypothese über Tautomerie unterscheidet sich die Auffassung des Vf.'s darin, daß an Stelle des gleichzeitigen Wechsels der Valenzverhältnisse Vf. annimmt, daß „sich lediglich an den Anionen der gel. oder flüssigen Substanz, also ganz unabhängig von dem labilen H-Atom, ein periodischer Wechsel der Valenzverhältnisse als Ausfluß der intramolekularen Atombewegung abspielt, während das H-Atom als Kation von Anion zu Anion wandert, da und dort sich anlagert und wieder ablöst u. so zur Bildung bald der einen, bald der anderen desmotropen Form Veranlassung giebt“. Die Beobachtungen von WISLICENUS und CLAISEN (vgl. **96.** I. 1192. 1233) scheinen eine Stütze dieser Auffassung zu sein. — Das Antipyrin ist ein eigenartiger Fall der intramolekularen Atombewegung. Abwechselnd tritt das N-Atom (2) als drei- und fünfwertig auf, u. reagiert daher das Antipyrin in den folgenden tautomeren Formen:

VII. VIII. IX. X.

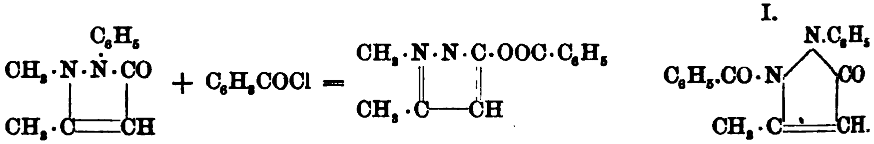


Bei der Addition von Jodalkyl in der Kälte und bei den Antipyrinsalzen wird das Antipyrin nach Form I., bei höheren Temperaturen mit CH_3J (vgl. oben) nach Form II. und III., mit Brom nach Form IV. reagieren. Für den praktischen Gebrauch wird die alte Antipyrinformel, welche den Zustand des Moleküls in der festen Substanz ausdrückt, beibehalten werden können.

II. **Ludwig Knorr** u. **Paul Rabe**. *Über ein Additionsprodukt des Antipyrins mit Benzoylchlorid.* Ebenso wie vom Antipyrin Jodalkyle addiert werden (vgl. vorst. Ref.), so verbindet es sich auch mit Säurechloriden. Beim Vermischen einer Lsg. von 188 Tln. Antipyrin in 2000 Tln. Bzl. mit 140 Tln. Benzoylchlorid entsteht ein weißer Nd., das *Antipyrinchlorbenzoylat*, $C_{18}H_{17}N_2O_2Cl$, F. 129—130°, ll. in W., A., Aceton, Chlf., unl. in Ä., Lg., Bzl. u. Toluol. ist gegen Alkalien empfindlicher als die Antipyrinpseudojodalkylate, desgl. sehr unbeständig gegen W. Beim Erhitzen auf 180° zers. das Chlorbenzoylat sich in Benzoylchlorid, CH_3Cl, Antipyrin und Phenylmethylbenzoylpyrazolon, F. 75° (vgl. NEF, LIEBIG's Ann. **266.** 126.) — Hiernach konnte man vermuten, daß das Chlorbenzoylat durch Anlagern von CH_3Cl an die NEF'sche Verb. darzustellen sei. Die Darst. war aber schwierig, daher wurde die Verb. aus dem entsprechenden Jodmethylat mittels AgCl dargestellt: Das Jod-

methylat des Benzoylphenylmethylpyrazolons entsteht schon durch Vereinigung der Komponenten in der Kälte, verhält sich gegen W. u. NaOH wie das Antipyrinchlorbenzoylat, zerfällt beim Erhitzen wesentlich in CH_3J u. Benzoylphenylmethylpyrazolon. Benzoyljodid und Antipyrin entstehen nur in geringer Menge. Bei der Umsetzung mit AgCl entsteht aus dem Jodmethylat das Chlormethylat des NEF'schen Benzoylphenylmethylpyrazolons. Dieses erwies sich in allen Eigenschaften als mit dem Antipyrinchlorbenzoylat identisch. — Beide Verbb. geben Pikrate, F. 119 bis 120°, D_{19}. 1,42, ll. in Chlf., wl. in k. W. Die beiden Verbb. müssen also den Benzoylrest an derselben Stelle des Mol. haben. Nach NEF hat die Verb. die Formel I. Es müfste also die Anlagerung von Benzoylchlorid an Antipyrin anders erfolgen, als die der Jodalkyle. Es ist aber wahrscheinlicher, dafs diese Anlagerung im Sinne folgender Gleichung erfolgt:

I.



Die Entscheidung darüber, ob in den beiden Verbb. der Benzoylrest an N oder an O gebunden ist, soll durch weitere Unters. gefällt werden. — Dem Verhalten des Antypyrins zu Benzoylchlorid analog ist die Rk. von Benzoylchlorid mit Nitrosodimethylanilin (vgl. EHRLICH u. COHN **93**. II. 436). Formel II. (l. c.) erscheint wahrscheinlicher.

III. **Robert Pschorr**, *Über das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-oxy-5-pyrazolon (-Oxyantipyrin).* Bei Einw. von Oxydationsmitteln auf 1-Phenyl-3-methyl-4-amido-5-pyrazolon erhielt KNORR (LIEBIG's Ann. **238**. 189) Rubazons. Bei Anwendung eines grofsen Überschusses an Oxydationsmitteln entstehen nur geringe Mengen dieser S. u. grofse Mengen *1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon*, welches beim Reduzieren in den entsprechenden A., das *1-Phenyl-3-methyl-4-oxy-5-pyrazolon*, verwandelt wird. Das Methylierungsprod. desselben, das *4-Oxyantipyrin*, wird durch Erhitzen gleicher Teile 4-Oxyphenylmethylpyrazolon und CH_3J auf 110° (Rohr) erhalten, kann auch durch Kochen des 4-Bromantipyrins mit starker KOH gewonnen werden. Das 4-Oxyantipyrin krystallisiert in weifsen Nadeln, F. 182°, ll. in A., Chlf., Bzl., h. W., unl. in Ä., Lg., k. W. u. Toluol, l. in verd. Alkalien, aus welchen Lsgg. es durch CO_2 gefällt wird, giebt Benzoylverb. u. Methyläther, hat also Phenoleigenschaften. — Chlorhydrat, F. 206—207°, wird beim Stehen über KOH wieder zerlegt. — Die Phenoleigenschaften des Oxyantipyrins beweisen den aromatischen Charakter des Antipyrins (vgl. auch das Verhalten des Amidoantipyrins unten). — 4-Oxyantipyrindibromid, farblose Nadeln, F. 218—220°, ll. in A., Bzl. u. Chlf., unl. in Ä. — *Benzoylderivat des 4-Oxyantipyrins*, F. 139°, ll. in Toluol u. Ä., unl. in W. — *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methoxy-5-pyrazolon (4-Methoxyantipyrin)*, Tafeln, F. 75°, ll. in A., l. in Ä. u. W., wl. in PAe. — *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-äthoxypyrazolon (4-Äthoxyantipyrin)*, Nadeln (aus Lg.), F. 60°, ll. in Ä., A., Bzl., W. u. h. Lg., unl. in k. Lg.

IV. **Ludwig Knorr** u. **Theodor Geuther**, *Über die Reduktion des Nitrosoantipyrins.* Das Nitrosoantipyrin wird in quantitativer Ausbeute bei Anwendung eines Überschusses von S. und Nitritlsg. gewonnen. Dasselbe ist in konz. HCl l. unter Bildung eines unbeständigen Chlorhydrats, gelbe Nadeln, F. 80°. Beim Eintragen des Nitrosoantipyrins in kleinen Mengen in ein Gemisch von rauchender HCl mit granuliertem Zinn, Behandeln mit H_2S etc. wird salzsaures Amidoantipyrin, $C_{11}H_{13}N_3O$.

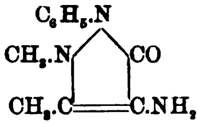
HCl, F. 231°, unl. in Ä., l. in A., sll. in W., erhalten. — Chloroplatinat, hellgelbe Krystalle. — Das *Amidoantipyrin* läfst sich diazotieren, die Salze des Diazoantipyrins bilden mit Phenolen Azofarbstoffe: *Antipyrinazo-β-naphtol*, rote Nadeln (aus Eisessig).

V. **Ludwig Knorr** u. **Friedrich Stolz**, *Über das 4-Amidoantipyrin.* Das *4-Amidoantipyrin* wird durch Eintragen von Zinkstaub in eine Emulsion von 217 Tln. Nitrosoantipyrin mit 2000 Tln. 30%igem Eg. u. 1000 Tln. A. unter Kühlen und Rühren, Filtration der Fl. nach beendigter Rk. in eine Lsg. von 110 Tln. Benzaldehyd in 200 Tln. A. und Zerlegen des Benzylidenamidoantipyrins mit HCl gewonnen. — *4-Amidoantipyrin* (I.), kryst. aus Bzl. in gelben Spiefsen, F. 109°, ll. in Bzl., A., W., wl. in Ä., verhält sich wie die primären aromatischen Basen. Eine mit NaOH versetzte Lsg. von Chlorkalk färbt sich beim Schütteln mit wenig Amidoantipyrin rötlich. — Sulfat, $C_{11}H_{13}N_3O.H_2SO_4$, derbe Tafeln, F. 215° (zers.), ll. in W., wl. in A. — Pikrat, Blättchen, F. 144°, swl. in W. und Ä., ll. in A. — *Benzylidenamidoantipyrin*, gelbe Blättchen, F. 173°, unl. in W., swl. in Ä. und Bzl., wl. in A. — *o-Oxybenzylidenamidoantipyrin*, F. 194°. — *m-Nitrobenzylidenamidoantipyrin*, orangefarbene Nadeln, F. 213°, unl. in W., wl. in A. — *Cinnamenylamidoantipyrin*, gelbe Blättchen, F. 160°, unl. in W., ll. in h. A. — *Kondensationsprodukt des Amidoantipyrins mit Acetessigester*, farblose Nadeln, F. 158—160°, unl. in W. u. Ä., wl. in A., swl. in Bzl. — Brenztraubens. und Amidoantipyrin kondensieren sich wahrscheinlich nach der Gleichung:

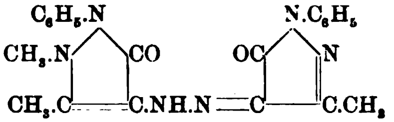
$$C_{11}H_{13}N_3O + 2C_3H_4O_3 = 2H_2O + C_{17}H_{17}N_3O_5$$

zu einer in gelben Prismen krystallisierenden Verb., F. 170°, unl. in Ä. und Chlf., swl. in A. u. W., wl. in Eg., ll. in NaOH. — *Acetylamidoantipyrin*, $C_{11}H_{11}N_2ONH.COCH_3$, F. 197°, ll. in W. und A., wl. in Ä. und Bzl. — *Formylamidoantipyrin*, F. 189°. — *Dibenzoylamidoantipyrin*, F. 188°, spaltet sich beim Erhitzen mit konz. HCl auf 100° in Amidoantipyrin und Benzoës. — *Antipyrylharnstoff*, aus salzsaurem Amidoantipyrin und cyansaurem Kali, Blättchen, F. 245°, wl. in W. u. A., ll. in Eg. — *Symmetrischer Diantipyrylharnstoff*, aus 5 Tln. Amidoantipyrin und 2 Tln. CS_2, weifse Blättchen (aus verd. A.), F. 248°. — *Antipyrylurethan*, durch tropfenweises Zusetzen von Chlorameisenester zu einer Lsg. von Amidoantipyrin in Sodalsg. dargestellt, F. 206°, wl. in W. und Ä., l. in A. und verd. SS. — *4-Dimethylamidoantipyrin* entsteht beim Erhitzen von 8,5 g Amidoantipyrin, 14 g CH_3J, 5,5 g KOH und 10 ccm Methylalkohol auf 100° (Rohr), farblose Krystalle (aus Essigäther + Lg.),

I.



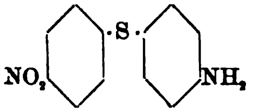
II.



F. 108°, ll. in A., Bzl., Ä.. W., wss. Lsg. wird von $FeCl_3$ violett gefärbt. — *Dimethylamidoantipyrinjodmethylat*, F. ca. 220°, ll. in W., wl. in A. u. Chlf., unl. in Ä. und Bzl. — *Diazoantipyrinchlorid.* Eine Lsg. desselben entsteht bei Zusatz von 6,9 Tln. Na-Nitrit zu einer Lsg. von 20,3 Tln. Base in 250 Tln. Normalsalzs., das Salz bleibt beim Eindampfen der Lsg. unzers. Mit essigsaurem Anilin und Na-Acetat entsteht aus der Diazoantipyrinchloridlsg. ein gelber Nd., wahrscheinlich *Diazoantipyrinamidobenzol*, $C_{17}H_{17}N_5O$, F. 136—137° (zers.). — Azofarbstoffe werden durch Kuppelung des Diazoantipyrins mit β-Naphtol (vgl. vorst. Ref.), R-Salz, G-Salz, Salicyls. und Chromotrops. erhalten. — *Antipyrylhydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolons* (II.) entsteht beim Versetzen einer Lsg. von Phenylmethylpyrazolon in Eg. mit der

Diazoantipyrinchloridlsg. (oben) und Zusatz von Soda, rote Nadeln (aus A.), F. 200 bis 205° (zers.). Obige Verb. dient zweckmäſsig zum Nachweis der Diazoantipyrinsalze. (LIEBIG's Ann. **293**. 58—69. 30/10. [8/8.] Jena. Univ.-Lab. und Höchst, Farbwerke.) HESSE.

F. Kehrmann und **Eduard Bauer**, *Über die Einwirkung von Schwefelnatrium auf 1,4-Nitrochlorbenzol.* Beim Versetzen von 1 Mol. Nitrochlorbenzol mit einer alkoh. Lsg. von $1^1/_2$ Mol. Schwefelnatrium unter Kühlen entsteht eine dunkelrotbraune Fl., aus welcher mit W. ein kryst. Nd. gefällt wird. Das Filtrat besteht aus der wss.-alkoh. Lsg. des Na-Salzes des Nitrothiophenols, aus welchem mit BrC_2H_5 das entsprechende Phenetol gewonnen werden kann. Der hellgelbe Nd. ist ein Gemisch und wird durch Auskochen mit HCl in zwei Bestandteile zerlegt: A. Unters. des in HCl l. Anteils. Aus der hellgelben, salzsauren Lsg. fällt NH_3 eine Base, $C_{12}H_{10}N_2SO_2$, orangefarbene Prismen (aus Bzl.), F. 143°, unl. in W. Aus den folgenden Verss. ergiebt sich für diese Verb. die nebenstehende Formel. Dieselbe ist also *Nitroaminophenylsulfid.* — Chlorhydrat $(C_{12}H_{10}N_2SO_2)HCl$, weiße Nadeln. — Acetylderivat, $C_{14}H_{12}N_2SO_3$, glänzende Nadeln aus A., F. 193°. — Beim Behandeln der Base mit Zinnchlorür und HCl entsteht das Thioanilin von MERZ und WEITH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 384), welches von NIETZKI und BOTHOF (**95**. I. 85) als *Di-p-diaminophenylsulfid* erkannt wurde. — Die Konstitution der obigen Base, des Nitroaminophenylsulfids, wurde ferner durch Überführen mittels H_2SO_4 und Natriumnitrit in *4-Nitrophenylsulfid*, $C_6H_5S(^1).C_6H_4(NO_2)^4$, hellgelbe, prismatische Krystalle, F. 55° und durch Reduktion dieses Nitrokörpers zu *5-Aminophenylsulfid*, $C_6H_5S(^1).C_6H_4(NH_2)^4$, farblose Krystalle, F. 93°, festgestellt. — *Acetyl-4-aminophenylsulfid* farblose Krystalle, F. 146°. — Durch Reduktion des p-Dinitrophenylsulfids (NIETZKI und BOTHOF **95**. I. 85) mit alkoh. Schwefelammonium wurde ein dem obigen Nitroaminophenylsulfid identisches Prod. erhalten. — B. Unters. des in verd. HCl unl. Anteils. Der durch Auskochen mit HCl erhaltene Rückstand ist *p-Dichlorazoxybenzol*, F. 155°.



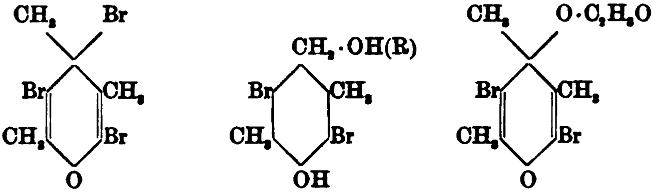
Durch vorst. Verss. ist also dargethan, daſs bei Einw. von $1^1/_2$ Mol. Na_2S auf 1 Mol. p-Chlornitrobenzol folgende Rkk. stattfinden:

$$C_6H_4NO_2Cl + Na_2S = C_6H_4NO_2SNa + NaCl$$
$$C_6H_4NO_2SNa + ClNO_2.C_6H_4 = C_6H_4NO_2S.NO_2C_6H_4 + NaCl.$$

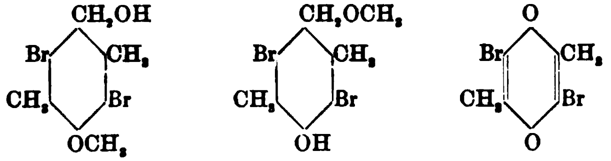
Das Dinitroprod. wird durch Na_2S dann zum Nitroaminosulfid reduziert. Durch eine anderweitige reduzierende Wirkung des Na_2S auf Chlornitrobenzol bildet sich dann die Azoxyverb. — Mit 2 Mol. Na_2S entstehen nur Spuren des Nitroaminokörpers, groſse Mengen von Thioanilin, p-Chloranilin und auſserdem die Azoxyverb. — Mit 2 Mol. Chlornitrobzl. und 1 Mol. Na_2S entsteht Dinitrophenylsulfid neben Nitroaminophenylsulfid. Durch die Einw. von Na_2S auf p-Chlornitrobzl. können also 7 Verbb. dargestellt werden: p-Nitrothiophenol, Dinitrophenyldisulfid, Dinitrophenylsulfid, Nitroaminophenylsulfid, Diaminophenylsulfid, p-Dichlorazoxybzl. und p-Chloranilin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2362—67. 26/10. [Juli.] Genf. Univ. Labor.) HESSE.

K. Auwers und **F. Baum**, *Über die Konstitution des Dibrompseudocumenolbromids und seiner Umwandlungsprodukte.* In vorliegender Unters. wird der Beweis erbracht, daſs dem *Dibrompseudocumenolbromid*, über dessen eigentümliche Umsetzungen schon berichtet (**96**. I. 1230. 1229. 1228. 32. 30) die Konstitution I. und den daraus durch Einw. von W. oder Alkoholen entstehenden Hydroxyl-, bezw. Alkoxylverbb. II. zukommt. Ausgehend vom Körper II., dem *Oxydibrompseudocumenol*, $C_6Br_2(OH)(CH_3)_2.CH_2OH$, F. 166° (**96**. I. 32), gewannen Vff. aus diesem durch

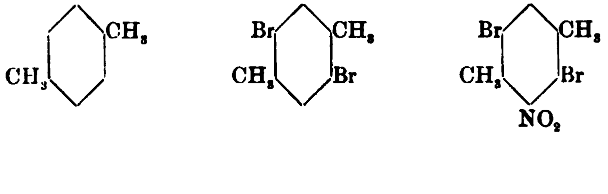
Behandeln mit Essigsäureanhydrid das in Alkalien unl. Monoacetat III., ebenfalls entstehend aus dem Dibrompseudocumenolbromid und Na-Acetat. Unter Einw. von Phenylcyanat lagerte der Oxykörper auch bei hohen Temperaturen nur 1 Mol. dieser Verb. an; es trat somit nur ein Hydroxyl in Wirksamkeit. Indirekt wurde die Ggw. von zwei Hydroxylen im Oxydibrompseudocumenol belegt durch die Bildung eines

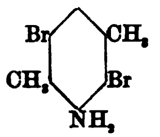


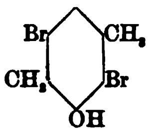
alkalilöslichen Äthers, $C_6Br_2OH(CH_3)_2CH_2.O.CH_2C_6Br_2OH(CH_3)_2$, welcher ein Diacetat lieferte. Noch schärfer charakterisierten sich die zwei Hydroxyle dadurch, daſs der Oxykörper, mit Jodmethyl und Alkali in einen Monomethyläther übergeführt nach Behandlung dieses mit Phenylcyanat ein Urethan liefert. Der Äther IV., eine feste Verb., F. 144°, als Phenoläther und Alkohol unl. in Alkalien, ist isomer mit dem alkalilöslichen Alkoholäther des Dibrom-p-xylo-p-oxy-benzylalkohols, V. (96. I. 31), F. 91—92°, erhalten aus Methylalkohol u. dem Tribromderivat. Durch Behandlung dieses Alkoholäthers mit Jodalkyl und Alkali wird in ihm das zweite Hydroxyl alkyliert. Der Nachweis der gegenseitigen Stellung der beiden Hydroxyle im Oxydibrompseudocumenol gelang durch Oxydation mit verd. HNO_3. Es resultierte hierbei *Dibrom-p-xylochinon* (Dibromphoron), VI., F. 181°; die gleiche Verb. ergab sich bei Oxydation des Dibrompseudocumenolbromids mit HNO_3.

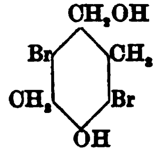


Es wurde beobachtet, daſs das Oxydibrompseudocumenol, mit Methyl- oder Äthylalkohol auf dem Wasserbade digeriert, schneller und glatt bei Erhitzung unter Druck alkyliert wird. Wurde in k. methylalkoh. Lsg. des Oxykörpers HCl oder HBr eingeleitet, so bildete sich indessen nicht der Methoxylkörper, F. 91—92°, sondern Dibrompseudocumenolchlorid, bezw. -bromid. Beide Rkk. lieſsen die Richtigkeit der Formeln I. u. II. zweifelhaft erscheinen. Die möglichen Bedenken wurden indes beseitigt durch folgende glatte Synthese: Aus p-Xylol wurde sym. Dibrom-p-xylol dargestellt, aus diesem über das Nitro- und Amidoderivat hin das Phenol gewonnen, hierein nach LEDERER mit Formaldehyd und Alkali CH_2OH eingeführt entsprechd der Reihe:





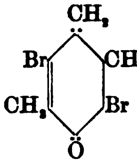




Das Endprodukt stimmte in allen Eigenschaften mit Oxydibrompseudocumenol überein. Es liegt also die bisher noch nicht beobachtete Thatsache vor, dafs ein substituierter Benzylalkohol durch einfache Digestion mit Methylalkohol auf dem W.-Bade in den Methyläther übergeführt wird.

Über wechselseitige Umwandelbarkeit des *Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohols*, seiner Äther, und der Ketohalogenide von der Form des Tribromderivates haben Vff. nachstehendes festgestellt:

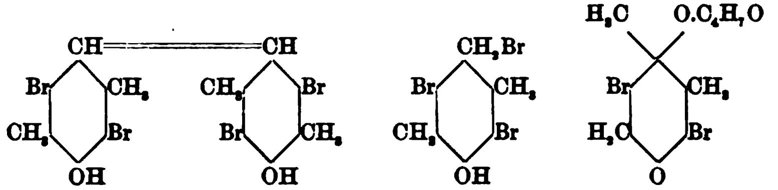
Der alkalilösliche Oxyalkohol wird in h. essigsaurer Lsg. durch Einleiten von HCl, HBr, HJ in alkaliunl. Dibrompseudocumenolchlorid, -bromid, -jodid verwandelt; die gleiche Rk. wurde für HCl und HBr in k. methylalkohol. Lsg. nachgewiesen; in Bzl.-Lsg. zeigt der Oxyalkohol nicht diese Rk. In seine alkalilösl. Alkoholäther wird der Oxyalkohol durch Kochen mit den betreffenden Alkoholen verwandelt. Die gleichen Ester entstehen aus den Ketohalogeniden und den Alkoholen in der Kälte wie in der Wärme. Die Ester in k. alkoh. Lsg. mit Halogenwasserstoffss. behandelt, liefern die Ketohalogenide zurück, in Eg. gel., werden sie nicht derartig umgewandelt. Der Dimethyläther des Oxyalkohols wird auch in alkoh. Lsg. durch HCl nicht verändert. Bei gleichzeitiger Einw. eines A. und einer Halogenwasserstoffs. auf den Oxyalkohol hängt es von der Konzentration der S. im A. ab, ob Ketohalogenid oder Ester entsteht. Diese Rkk. werden verständlich, wenn angenommen wird, dafs der Oxyalkohol sehr leicht H_2O abspaltet zu dem intermediären, von ZINCKE angenommenen Körper von nebenstehender Konstitution. Die wasserentziehende Kraft der AA. würde diese Abspaltung bewirken, und es würde sich an die entstandene ungesättigte Verb. Alkyl unter Esterbildung anlagern. Es ist hiernach ersichtlich, dafs bei gleichzeitiger Einwirkung von AA. u. Halogenwasserstoffss. nach eingetretener H_2O-Abspaltung vom Überwiegen des A. oder der S. das Endprod. abhängig ist. Das Ausbleiben der Rk. in Bzl.-Lsg. wäre dahin zu erklären, dafs Bzl. nicht wasserentziehend wirkt, bezw. nicht genügend Halogenwasserstoff aufnimmt, um die Abspaltung von W. einzuleiten. Um das in früheren Arbeiten (loc. cit.) besprochene eigentümliche Verhalten des Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohols aufzuklären, suchen Vff., zunächst einfachere Verbb. des p-Oxybenzylalkohols zu studieren. Verss., durch Reduktion die beiden Br des Oxyalkohols gegen H auszutauschen, lieferten bisher als einziges fafsbares Prod. eine Verb. $C_9H_{12}O$ (?), F. 183°. Diese Versuche werden fortgesetzt. Durch Einleiten von H_2S in eine w. Lsg. des Dibrompseudocumenolbromids in Eg. wurde ein Derivat des Benzylsulfids erhalten, das sich quantitativ und rasch beim Schütteln des Tribromderivates mit wss. Alkalisulfid bildet $2C_9H_9Br_3O + Na_2S = (C_9H_9Br_2O)_2S$. Gewinnung eines Dimethyläthers dieser Verb. bewies die Anwesenheit von zwei Phenolhydroxylen; Anlagerung von CH_3J an das S-Atom gelang nicht, ebenso nicht die Umwandlung in ein Sulfon; durch Oxydation mit HNO_3 wird das Sulfid zu Dibrom-p-xylochinon.



Das *Isobuttersäurederivat* verhält sich durchaus analog dem früher beschriebenen Acetat, wird wie dieses durch k. Alkalilsg. in *Tetramethyltetrabrom-p-dioxystilben*, F. 232°, verwandelt, dessen Konstitution sich nach vorstehenden Unterss., wie VII., nunmehr ergiebt. — Unter den Nebenprodd. der Darst. des Dibrompseudocumenolbromids fanden Vff. das von HOF (**96**. I. 1229) beschriebene alkalil. Isomere des Tri-

bromderivates und stellten fest, dafs es ein echtes Phenol von der Konstitution VIII. ist; denn es lieferte leicht einen Benzoësäureester und wurde durch HNO_3 zu Dibrom-p-xylochinon oxydiert. Auffällig ist die Indifferenz seines in der Seitenkette stehenden Br, das weder mit kochendem Alkali, noch feuchtem Ag_2O oder siedendem Anilin reagiert.

VII. VIII. IX.



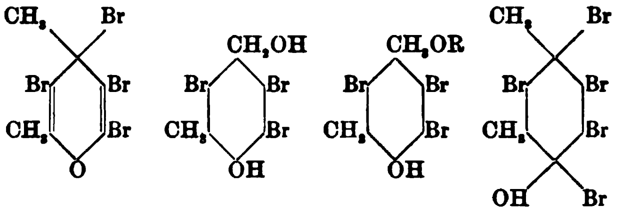
Vorstehende Unterss. führte zu folgenden neuen Verbb.: *Monomethyläther des Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohols*, $C_{10}H_{12}Br_2O_2$, feine, meist blafsrosa gefärbte Nadeln, F. 144°, unlösl. in Alkalien, ll. in organischen Solvenzien, etwas schwerer in Lg. — *Urethan*, $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3.CH_2O.CO.NHC_6H_5$, aus Bzl. mit wenig Lg. lange, derbe, farblose Säulen, F. 157—158°, l. in w. Bzl., w. A., w. Eg., wl. in h. Lg. — *Dibrom-p-xylo-p-methoxybenzylmethyläther*, $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3.CH_2OCH_3$, aus Methylalkohol, lange, dünne, seidenglänzende Nadeln, F. 102—103°, lösl. in organischen Solvenzien. *Dibrom-p-xylo-p-äthoxybenzylmethyläther*, $C_6Br_2(CH_3)_2OC_2H_5.CH_2OCH_3$, aus Lg., derbe, glänzende, büschelförmig verwachsene Nadeln, F. 98°. *Dibrom-p-xylo-p-methoxybenzyläthyläther*, $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3.CH_2OC_2H_5$, warzenförmige Aggregate sehr feiner Nädelchen, F. 39—40°. — Für *Dibrom-(2,5)-nitro-(3)-p-xylol-(1,4)* wurde F. 106° gefunden, FITTIG fand 108° u. 111—112°. — *Dibrom-(2,5)-amido-(3)-p-xylol* (Dibrom-p-xylidin), $C_6Br_2H(CH_3)_2NH_2$, weifse Nädelchen, F. 91—92°, ll. in den meisten organischen Solvenzien; Chlorhydrat und Sulfat, schöne, farblose Nadeln, erhalten durch Zufügen der Säure zur alkoh. Lsg. der Base; wss. SS. verändern die Base kaum. — *Dibrom-(2,5)-oxy-(3)-p-xylol-(1,4)* (Dibrom-p-xylenol), $C_6HBr_2(CH_3)_2OH$, feine Nädelchen, F. 90—91°, ll. in organischen Solvenzien; Benzoësäureester dieses Phenols aus Lg., kleine, derbe, weifse Nadeln, F. 133,5°, ll. in organischen Solvenzien. — *Sulfid des Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylmerkaptans*, $[C_6Br_2(CH_3)_2OH.CH_2]_2S$, lange, farblose Nadeln, F., langsam erhitzt, 243°, rasch erhitzt, 245°, wl. in organ. Solvenzien, fast unl. in A. u. Eg.; sein *Dimethyläther*, $[C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3CH_2]_2S$, aus Lg., farbl. Nädelchen, F. 169°, ll. in organischen Solvenzien, unl. in Alkalien. — *Isobutyrat des Dibrompseudocumenols* (Formel IX.), kleine Schuppen, F. 103—105°, ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2329—48. 26/10. [6/10.] Univ.-Lab. Heidelberg.) SCHMITZ-DUMONT.

K. Auwers und **E. Ziegler**, *Über Ketobromide aus asymmetrischem m-Xylenol.* Durch energische Bromierung von as. m-Xylenol hatten Vff. früher (**96**. I. 1231) ein Tetrabromid und ein Pentabromid erhalten. Für das Tetrabromid u. seine Derivate wurden nun auf analogem Wege, wie für Dibrompseudocumenolbromid (vgl. vorstehendes Ref.), die früher angenommenen Formeln I.—III. bestätigt, für das Pentabromid konnte Formel IV. noch nicht mit Sicherheit bewiesen werden.

Reduktion des Tribromxylenolbromids (I.), F. 135—136°, in Ä. durch granuliertes Zn unter Zutropfen von etwas HBr lieferte das von JACOBSEN dargestellte Tribrom-m-xylenol. Das Tetrabromderivat reagiert in Aceton mit langsam während des Siedens am Rückflufskühler zugetropftem W. unter Abscheidung des *Tribrom-(2,3,6)-methyl-(5)-p-oxy-(4)-benzylalkohol-(1)* (II.), glänzende Nadeln, F. 174—176°, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., Essigäther, Eg., swl. in k. Bzl., Lg., ll. in h. W., welches

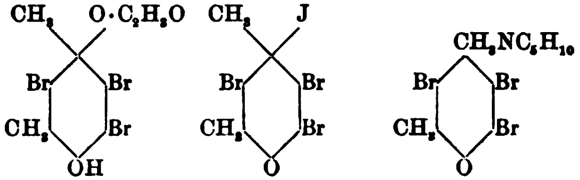
Na_2CO_3, NH_3 oder organische Basen enthält, wird aus diesen Lsgg. auch nach längerem Kochen unverändert durch SS. gefällt; Ausbeute 98 % der Theorie. Von verd. HNO_3 wird dieser A. beim Erwärmen auf dem Wasserbade oxydiert zum Tribromtoluchinon, F. 235—236°, von CANZONERI u. SPICA. Mit Methylalkohol im Rohr auf 100° erhitzt, geht der Oxyalkohol über in den Methyläther (III.), aus diesem wird durch Einleiten von HBr in die eisgekühlte methylalkoh. Lsg. Tribromxylenolbromid zurückerhalten. *Tribromxylenolacetat* (IV.), aus Eg. u. Lg., flache, weiße, glänzende Nadeln, F. 153—154°, ll. in organischen Solvenzien, wl. in W. und Alkalien, bildet sich fast quantitativ beim Kochen des Tribromxylenolbromids in Eg. mit dem halben

I. II. III. IV.



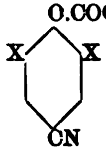
Gewicht wasserfreiem Na-Acetat. — *Tribromxylenoljodid* (V.), glänzende Nädelchen, F. 134,5—135,5°, wl. in Eg., ll. in allen anderen organischen Lösungsmitteln, wird aus dem Acetat leicht gewonnen durch Sättigen seiner Lsg. in Essigs. mit HJ. Die Verb. scheidet sich in Krystallen aus und wird aus Eg. umkrystallisiert. — *Kondensationsprodukt des Tribromxylenolbromids mit Dimethylanilin* scheidet sich beim Vermischen der verdünnten benzolischen Lsgg. der Komponenten aus. $C_6Br_3(OH)$. $\underset{Br}{CH_2N(CH_3)_2C_6H_5}$, aus Eg., weiße Nadeln, F. je nach Schnelligkeit des Erhitzens 225—226° oder 231—233°, unl. in Chlf., Essigäther, Lg., swl. in Ä., Bzl., wl. in Eg.; durch Lösen in stark verdünntem Alkali u. Ausfällen mit CO_2 wird daraus die *freie Base*, $C_6Br_3CH_3(OH).CH{=}N(CH_3)C_6H_5$, erhalten, F. 121—122°, unl. in W., ll. in verd. Alkali und organischen Solvenzien; addiert leicht CH_3J zum Jodmethylat, $C_8H_6Br_3O\,N(CH_3)_2C_6H_5.CH_3J$, F. 154°, ll. in Aceton, Eg. + Aceton, swl. in den übrigen organischen Lösungsmitteln, wird durch h. W. zers., durch Kochen mit verd. Lauge wird es zu der *Base* $C_8H_6Br_3O.N(CH_3)_2C_6H_5.CH_2OH$, feine Blättchen, F. 179°, swl. in Bzl., Chlf., Essigester, Lg., k. W., ll. in A., Eg., von Alkalien nur in der Wärme gelöst. — *Kondensationsprodukt des Tribromxylenolbromids mit Chinolin*, $\underset{Br}{C_6Br_3CH_3(OH).CH_2.NC_9H_7}$, analog der obigen Anilinverb. erhalten, F. 232°, swl. in den meisten organischen Mitteln, ll. in verd. Alkali, durch SS. unverändert daraus abgeschieden. Verss., die Verb. durch Abspaltung von Chinolin und HBr in ein Stilbenderivat überzuführen, waren ohne Erfolg. — *Piperidotribromxylenol* (VI.), kleine, glänzende Plättchen, F. bei langsamem Erhitzen 155°, bei schnellem etwas höher, ll. in Ä., Bzl., Chlf., Essigester, weniger in A. und Lg.; wird durch Erhitzen

IV. V. VI.



auf dem Wasserbade oder durch Kochen mit Laugen leicht in ein *Stilbenderivat*, F. 232°, übergeführt. — Reduktion des Tribromxylenoldibromids (IV.) in äth. Lsg. mit Zn und HBr, führt zu Tribromxylenol, F. 179°; in Eg. mit überschüssigem Na-Acetat erhitzt, liefert das Pentabromderivat ein *Diacetat*, flache, weiße Nadeln, F. 172—173°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., Essigester, Aceton, weniger in A., Eg., noch weniger in Lg. In heißer, essigsaurer Lsg. wird das Diacetat durch eingeleitete HCl in ein *Dichlorid* verwandelt, F. 140—150°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2348—55. 26/10. [6/10.] Univ.-Lab. Heidelberg.) SCHMITZ-DUMONT.

K. Auwers und **J. Reis**, *Über einige neue Derivate des p-Oxybenzaldehyds, des p-Cyanphenols u. der p-Oxybenzoësäure. m-Dichlor-p-oxybenzaldehyd*, erhalten durch Einleiten von trockenem Cl in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lsg. von 1 Tl. p-Oxybenzaldehyd in 5 Tln. Eg., farblose Nadeln, F. 156°, l. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl., Chlf., Lg.; vermutlich ist der Monochlor-p-oxybenzaldehyd von HERZFELD, F. 148—149°, identisch mit dieser Verb. — *m-Dijod-p-oxybenzaldoxim*, aus verd. A., farblose, kurze Nadeln, F. 192°, ll. in A., Eg., Bzl., Chlf., swl. in Ä., Lg. — *m-Dichlor-p-oxybenzaldoxim*, kurze, weiße Nadeln, F. 185°, ll. in A., Ä., Eg., l. in Bzl., Chlf., fast unl. in Lg. Die Oxime wurden nach der Vorschrift von PAAL (**95**. II. 1076; **96**. I. 428) dargestellt, das 1—2-stündige Erwärmen ist jedoch überflüssig, da die Oximbildung nach dem Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin zur h. alk. Lsg. der Aldehyde sich sofort vollzieht. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurden die Oxime in Nitrite übergeführt, wobei gleich das Phenolhydroxyl acetyliert wird.



Die Verbb. besitzen nebenstehenden Typus. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in viel W. scheiden sie sich direkt krystallin ab; nur das *m-Brom-acetyl-p-oxybenzonitril* verharzte hierbei und mußte deshalb durch Abdunsten des Essigsäureanhydrids im Vakuum über H_2SO_4 u. CaO gewonnen werden; kleine, farbl. Nadeln, F. 100—101°, ll. in organischen Solvenzien. — *m-Dichlor-acetyl-p-oxybenzonitril*, kurze, weiße Nadeln aus verd. A., F. 93°, ll. in den gebräuchlichen Mitteln. — *m-Dibrom-acetyl-p-oxybenzonitril*, lange, farblose Nadeln aus verd. A. oder verd. Essigs., F. 150°, l. in den meisten Mitteln. — *m-Dijod-acetyl-p-oxybenzonitril*, schöne, farblose Nadeln, F. 198°, swl. in h. Lg., l. in Essigester, ll. in den übrigen organischen Mitteln. — Die Acetylverbb., zur Verseifung mit 4%ig. alkoh. Na-Lsg. im Überschuß wenige Augenblicke gekocht, wobei sich unter Umständen das Na-Salz des Nitrils ausscheidet, liefern nach starkem Verdünnen mit W. und Ansäuern mit Mineralss. die freien Nitrile in guter Ausbeute. — *m-Brom-p-oxybenzonitril*, aus h. W., lange, farblose Nadeln, F. 155°, ll. in organ. Mitteln. — *m-Dichlor-p-oxybenzonitril*, aus h. W., kurze, farblose Nadeln, F. 146°, swl. in Lg., ll. in den übrigen organischen Mitteln. — *m-Dibrom-p-oxybenzonitril*, aus stark verd. A., kurze, weiße Nadeln, F. 187°, swl. in Lg., ll. in den übrigen organ. Mitteln. — *m-Dijod-p-oxybenzonitril*, farblose Nadeln aus verd. A., F. 205—206°, ll. in organ. Mitteln mit Ausnahme von Lg. — Die aus den Nitrilen gewonnenen SS. fanden Vff. in ihren Eigenschaften den früheren Angaben entsprechend. Aus ihnen wurden durch fünfstündiges Digerieren mit 5 Tln. Methylalkohol u. 1 Tl. konz. H_2SO_4 die Methylester dargestellt. Dichlor-p-oxybenzoësäuremethylester wurde übereinstimmend mit ZINKE erhalten in langen Nadeln, F. 122°. — *m-Brom-p-oxybenzoësäuremethylester*, langsam erstarrende Öltropfen oder lange, grünliche Nadeln, K_{16}. 163 bis 166°, aus Lg. mehrfach umkrystallierte, farblose Würfel, F. 107°, swl. in Lg., ll. in den übrigen organischen Mitteln. — *m-Dibrom-p-oxybenzoësäuremethylester*, schöne, farblose Tafeln, verwittern auf dem Wasserbade, aus verd. A. oder Lg., lange Nadeln, F. 125°, Löslichkeit wie bei der vorgehenden Verb. — *m-Dijod-p-oxybenzoësäure-*

methylester, aus A., hellbräunliche, lange Nadeln, F. 167°, etwas weniger l. als der vorgehende Körper. — PAAL's Angaben über andere hierher gehörige Derivate (l. c.) werden von Vff. bestätigt, nur wurde F. für *Dibrom-p-oxybenzaldehyd* 179—180°, für *Dijod-p-oxybenzaldehyd* 199—200° gefunden. Als besonders gutes Krystallisationsmittel für halogenierte Oxyaldehyde erwies sich Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2355—60. 26/10. [6/10.] Univ.-Lab. Heidelberg.) SCHMITZ-DUMONT.

K. Auwers, *Über die Konstitution der Oxazokörper.* Es wird vorläufig kurz mitgeteilt, dafs eine umfangreiche Unters. von p-Oxyazo- und o-Oxyazokörpern, erstere als Hydroxylverbb., letztere als Hydrazone von o-Chinonen zu erkennen gab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2361—62. 26/10. [6/10.] Universitäts-Lab. Heidelberg.) SCHMITZ-DUMONT.

Physiologische Chemie.

Rafael Dubois, *Über die Luciferase, die photogene Zymase der Tiere und Pflanzen.* Das wirksame Agens bei der Bildung von Licht bei Tieren und Pflanzen ist eine Substanz, welche alle Eigenschaften der Zymasen besitzt und vom Vf. *Luciferase* genannt worden ist. Das physiologische Licht ist nicht das Resultat einer Verbrennung, auch nicht das einer langsamen Oxydation. Die Fixierung des O ist zwar notwendig, aber sie erfolgt nur indirekt, und zwar vermittels der Luciferase, welche sich in dieser Beziehung wie ein Oxydationsferment verhält. — Die Leuchtorgane der Lampyren und die Eier in den Ovarien der Weibchen geben mit Guajaktinktur eine schöne blaue Färbung. Das Blut der Lampyren, wie dasjenige vieler Insekten zeigt dieselbe Rk. Die Wichtigkeit des Blutes bei Ausübung der Lichtwirkungen ist früher bei Unters. der Elateriden vom Vf. dargelegt worden. Der auf den Oberflächen toter Fische befindliche leuchtende Schleim giebt nach der Behandlung mit Chloroformw. und Filtration dieselbe Rk. Vf. wird untersuchen, ob diese Rkk. der oxydierenden Fermente bei allen photogenen Tieren und Pflanzen eintreten, und ob diese Zymasen im stande sind, Licht mit verschiedenen organischen Verbb. zu bilden. — Der Unterschied zwischen der Theorie des Vf.'s und der Hypothese von RADZISZEWSJKI ist der, dafs Phosphoreszenz in Ggw. von alkoh. KOH durch langsame und direkte Oxydation mit vielen organischen Verbb. entstehen kann, dafs aber bei den Lebewesen die Phosphoreszenz die Folge der Einw. einer Zymase ist. Es verhält sich dieses gerade so wie die Einw. von HCl und Invertin auf Zucker. Beide Substanzen verwandeln ihn in Glucose, das Resultat ist dasselbe, aber das Verf. ist ein verschiedenes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 653—54. [26/10*.].) HESSE.

R. Boehm, *Beiträge zur Kenntnis der Filixsäuregruppe.* Von der Voraussetzung ausgehend, dafs im Filixextrakte das äth. Öl und die Filixs. nicht die einzigen wirksamen Stoffe seien, hat Vf. zur Auffindung noch unbekannter wirksamer Substanzen das Extrakt in folgender Weise behandelt: 1 Teil käuflichen Extraktes wird mit 2 Teilen Magnesia usta zu einem trockenen, grünen Pulver durchgeknetet. Dieses wird wiederholt mit W. ausgezogen, aus der wss. Lsg. wird durch Schwefelsäure ein voluminöser, hellrosa bis farbloser Nd. gefällt, der abgesaugt, mit W. ausgewaschen und auf Thontellern und über Schwefels. getrocknet wird. Dieses *Rohfilicin*, 10 bis 15% des Extraktes, wird in wasserfreiem Ä. gel. Diese Lsg. erstarrt nach längerem Stehen in der Kälte zum Krystallbrei, der abgesaugt und mit A. zur Entfernung der färbenden Substanzen gewaschen wird. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus kochendem A. wird die Substanz, das *Aspidin*, in einer Menge von 2—3% des Extraktes rein erhalten. Es krystallisiert aus A. in lichtgelben, dünnen, schief abgeschnittenen Prismen, ist ll. in kochendem A. und Methylalkohol, in k. Bzl., zl. in Ä., Essigäther und l. in h. Petroläther, unl. in W. Kali-, Natronlauge, Ammoniak lösen

es leicht mit hellgelber Farbe, Natriumcarbonat löst es ohne Kohlensäureentw. Die alk. Lsgg. färben sich durch Einw. des Luftsauerstoffes dunkler, F. 124,5°. Die alkoh. Lsg. rötet Lackmus schwach u. wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt. Alkoh. Bleiacetat und Kupferacetat fällen nicht. Aspidin reduziert ammoniakal. Silberlsg. beim Erwärmen und entfärbt Permanganatlsg., reduziert aber FEHLING'sche Lsg. nur schwach nach längerem Kochen. Konz. Schwefels. löst es mit hellgelber Farbe, die beim Erhitzen feuerrot wird; hierbei tritt der Geruch der Isobuttersäure auf. Die Analysen ergaben die Formel $C_{23}H_{32}O_7$, mit welcher das nach der Gefriermethode ermittelte Molekulargewicht übereinstimmt. Die Bestimmung nach ZEISEL ergab das Vorhandensein einer Methoxylgruppe. Bei subkutaner Injektion waren 0,001 g bis 0,003 g für Frösche tötlich. Nach 35—140 Min. tritt ein Krampfstadium ein, auf das der Tod folgt. Die Vergiftungssymptome deuten auf eine starke Beeinflussung des zentralen Nervensystems. Kaninchen waren gegen subkutane Injektion von Aspidin sehr unempfindlich, bei intravenöser erfolgte der Tod nach Anwendung von 0,025 g pro Kilogramm Kaninchen.

Aus den alkoh. Mutterlaugen des Aspidins wurde ein in farblosen Nadeln vom F. 148—149° krystallisierender Körper von der Formel $C_{22}H_{28}O_7$, der keine nach ZEISEL's Methode nachweisbare Methoxylgruppe enthält, erhalten. Dieser, *Albaspidin* genannt, ist zll. in Ä., Bzl., swl. in h. A., Aceton, Petroläther, Eg., unl. in Methylalkohol, ll. in Ätzalkalien, unl. in Alkalicarbonaten. In der alkoh. Lösung erzeugt Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. Konz. Schwefels. verhält sich gegen Albaspidin ebenso wie gegen Aspidin. Albaspidin reduziert ammoniakal. Silberlsg. beim Erhitzen nur wenig. Die Ausbeute betrug 0,3% des Extraktes. — Die pharmakol. Wirkung glich der der Filixsäure.

Die Mutterlaugen des Albaspidins wurden zum Sirup verdampft, dieser in Ä. oder Petroläther gel. und diese Lsg. mit Natriumbicarbonatlsg. geschüttelt. Die wss. Fll. wurden dann wiederholt mit Ä. ausgeschüttelt, welcher das Natriumsalz einer einbasischen S. von der Zus. $C_{22}H_{28}O_8$, der *Flavaspidsäure*, aufnimmt. Dieselbe ist ll. in h. A., Methylalkohol, unl. in W., krystallisiert in feinen, goldgelben Prismen, rötet Lackmus und treibt aus Carbonaten Kohlens. aus. F. 157—159°. Ausbeute: 1% des Extraktes. Die S. reduziert ammoniakal. Silberlsg. beim Erwärmen rasch, FEHLING'sche Lsg. nur wenig. Gegen Eisenchlorid und gegen konz. Schwefels. verhält sie sich wie Aspidin. Die Salze krystallisieren nicht, die Natrium-, Barium-, Zink- und Kupfersalze sind in A. und Ä. ll. Die pharmakologische Wirkung der Flavaspids. ist eine sehr schwache. — Aus dem ersten Ä.-, bezw. PAe.-Auszuge wurde in geringen Mengen eine Substanz vom F. 110°, das *Aspidinin*, erhalten, welche swl. in A. und PAe., ll. in Ä. u. in Bzl., unl. in W. ist u. in farblosen, atlasglänzenden, rhombischen Tafeln aus A. krystallisiert. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lsg. des Aspidinins erst dunkelgrün und dann dunkelbraun. Die Wirkung des Aspidinins ist der des Aspidins ähnlich. — Aus der Natriumbicarbonatlsg. wird nach Ansäuern mit Schwefels. durch Ä. eine aus Bzl. in dünnen, langen, verfilzten Nadeln bei rascher Abkühlung, in dicken, rhombischen, hellgelben Prismen oder Tafeln bei langsamer Abkühlung krystallisierende Substanz vom F. 143°, das *Aspidinol*, $C_{12}H_{16}O_4$, gewonnen. Es ist ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, swl. in Bzl., unl. in W. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lsg. intensiv schwarzgrün. Aspidinol löst sich leicht in Ätzalkalien mit gelber Farbe, nicht in Alkalicarbonaten. Die alk. Lsgg. werden beim Kochen madeirarot, beim Abkühlen kirschrot. Es reduziert beim Kochen ammoniakalische Silberlsg. Konz. Schwefels. löst es auch in der Wärme mit gelber Farbe, auch hier ist der Geruch der Isobutters. wahrnehmbar. Die Bestimmung nach ZEISEL ergab das Vorhandensein einer Methoxylgruppe.

Durch achtstündiges Erhitzen des Filicins (Filixsäure) mit 15%iger Natronlauge unter Zusatz von Zinkstaub auf dem Wasserbade wurden Phenole, Phloroglucin in

geringerer, phloroglucinähnliche in größerer Menge, sowie eine neue S., die *Filicinsäure*, erhalten. Letztere entsteht auf gleiche Weise auch aus Aspidin und Flavaspidsäure. Die Filicins. krystallisiert in Würfeln oder Oktaëdern vom F. 215°. 1 Tl. löst sich in 70 Tln. kochendem W. und 12 Tln. h. A. In Ä. ist sie swl., ist aber durch Ä. aus der wss. Lsg. ausziehbar. Sie reagiert stark sauer u. treibt aus Carbonaten Kohlens. aus. In den Lsgg. ihres Natronsalzes erzeugt Bleiessig u. Sublimatlsg. weiße, voluminöse Ndd. Eisenchlorid giebt in der wss. Lsg. eine intensiv rotbraune, Anilin in der alkoh. Lsg. eine prachtvoll rotviolette Färbung. Einige Krystalle, mit wenig Eg. und Anilin erwärmt, geben eine smaragdgrüne Färbung. Filicinsäure reduziert ammoniakalische Silberlsg. Die Analyse führte zu der Formel $C_{11}H_{14}O_4$. *Filicinsäuremethylester*, F. 208°, swl. in h. W., l. in Ä., A., Essigäther, Ätzalkalien. Die wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. *Filicinsäureäthylester*, F. gegen 215°, swl. in h. Essigäther, h. W., l. in h. A. u. in Alkalien. Eisenchlorid färbt die wss. Lsg. hell purpurviolett. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurden 35% der S. Dimethylmalons. erhalten. Die Filicins. besitzt nicht die Wirkungen der wirksamen Filixkörper auf Tiere. (Arch. exper. Pathol. u. Pharmak. 38. 35—58. 22/10. Leipzig. Pharmak. Inst.) SIEGFRIED.

Billings, Mitchell und **Bergey**, *Die Beschaffenheit ausgeatmeter Luft und ihre Wirkung auf tierisches Leben.* Die Ausatmungen gesunder Mäuse, Sperlinge, Ratten, Meerschweinchen oder Menschen enthalten nach den Unterss. der Vff. keine eigenartige Substanz, die für die genannten Tiere, den Menschen ausgenommen, giftig gewesen wäre oder an den Tieren eine bestimmte Krankheit hervorgerufen hätte. Schädlich wirkten anscheinend nur die Verminderung des Gehaltes an O und die Zunahme an CO_2. Die geringe Menge organische Substanz, welche aus Menschenlungen strömt, wirkt in gewöhnlichen Räumen kaum schädlich. Bakterien, Gewebereste, Epithelschuppen kommen nur durch Husten u. Niesen in die Luft. Im Munde u. in den Atmungswegen gehen fortwährend Zerss. organischer Substanzen vor sich, woher sich immer in dem aus menschlichem Atem abgeschiedenen W. geringe Spuren von NH_3 oder anderen Stickstoffverbb. finden. In unbewohnten Räumen ist die Luft durch Staub verunreinigt, an welchen das NH_3 gebunden ist. In einem Hospitalsaale gesammelter Staub enthielt Mikroben, darunter einige Bakterien, die Entzündung u. Eiterung hervorriefen. Nach dem Urteil der Vff. waren dies wahrscheinlich die einzigen wirklich bedenklichen Bestandteile jener Luft. Luft, deren Gehalt an O auf andere Weise vermindert worden ist, während man sie mit mehr CO_2 versah, scheint bis zum gewissen Grade ebenso wie ausgeatmete Luft zu wirken. Ungewöhnlich hohe und niedere Temperatur bewirken Erstickung infolge Anhäufung von CO_2 im Körper, sei es, daß die Atmung und Verdunstung gehemmt, oder das Bedürfnis an O in der Kälte übermäßig gesteigert ist. Bei weitem die größte Gefahr für eng und in kleinen Wohnräumen zusammenlebende Menschen besteht in den den Staubteilchen anhaftenden pathogenen Mikroben (Tuberkulose, Pneumonie), welche mit jenen eingeatmet werden. Daß die schädliche Wirkung der Luft mangelhaft ventilierter Räume durch eine besonders große Zahl von Krankheitskeimen bedingt wird, ist noch nicht bewiesen. Es ist möglich, daß so unreine Luft die Lebenskraft der Zellen der oberen Luftwege und die bakterientötende Kraft derselben, wie auch der Säfte in diesen Körperhöhlen schwächt. Das Gleiche gilt vom Verdauungskanal. Das Übelbefinden des Menschen in schlecht ventilierten Räumen hat seinen Grund in zu hoher Temperatur und üblen Gerüchen. Letztere werden bedingt durch flüchtige Zersetzungsprodd. (Unreinigkeiten und Mängel in den Atmungs- und Verdauungswegen der Menschen) und flüchtige Fettss. (Haut und diese berührenden Kleidungsstücke der Menschen). Der Einfluß der Gerüche ist größer, als man denkt, wenn auch keiner genauen Bestimmung zugänglich. Grundregeln der Ventilation bleiben:

Fernhaltung von Staub jeder Art, Regulierung von Temperatur und Feuchtigkeit, Beseitigung der Ursachen zur Verbreitung giftiger Gase. (Smithsonian Contributions to knowledge Nr. 989; Am. J. Science, SILLIMAN **1896**. 154—58.; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 664—66. Oktober. [Ref. SEYFERT.].) HAEFCKE.

Manfred Bial, *Über den Mechanismus der Gasgärungen im Magensafte. Zugleich ein Beitrag zur Biologie des Hefepilzes.* Da schon sehr geringe Mengen freier Salzs. die Hefegärung aufheben, und doch im Magen bei Hyperacidität die Gärthätigkeit von Hefe nicht aufgehoben ist, war anzunehmen, daſs im Magensafte sich ein Stoff findet, der den gärungshemmenden Einfluſs der Salzs. aufhebt. Vf. findet nicht nur die Angaben von LIEBIG und KNAPP, daſs Salze, so Kochsalz, die Thätigkeit der Hefe fördern, bestätigt, sondern auch, daſs sie die störende Wirkung freier Salzs. zu nichte machen. Auch der hemmende Einfluſs der an Peptone gebundenen Salzs. wird durch Kochsalz ausgeglichen, jedoch erst durch wesentlich gröſsere Mengen Kochsalz, als bei der freien Salzs. Diese Wirkung des Kochsalzes wurde durch Versuche mit Magensäften bestätigt. Vf. schreibt die gärungsfördernde Wirkung der Salze Reizen zu, die auf die Hefezellen ausgeübt werden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 1—34. 22/10. Berlin. Innere Abteilung des Augusta-Hospitales.) SIEGFRIED.

Daiber, *Beitrag zur Kenntnis des Stoffwechsels beim Hungern.* An dem Hungerkünstler SUCCI wurden während 20tägigen Hungerns folgende Beobachtungen gemacht: Das Körpergewicht sank im Durchschnitt täglich um 490 g. Die Chlorausscheidung durch den Harn sank beträchtlich, sie betrug 0,2—0,27 % gegen 1—1,5% normal. Am 20. Hungertage war die Chlormenge des Harns nicht mehr bestimmbar. Am Anfang der Hungerperiode war die Menge des Urobilins im Harne sehr bedeutend, was auf einen bedeutenden Zerfall roter Blutkörperchen deutet. Die dem Eiweiſsumsatz entsprechende Harnstoffausscheidung war sehr gleichmäſsig. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34**. 395—99. 16/10. Zürich.) SIEGFRIED.

Arnold Schiller, *Über die Wirkung des Scopolins und einiger Scopoleïne.* Geprüft wurden mehrere Scopoleïne von E. MERCK, das Acetylscopolin, das Cinnamyl- und Benzoylscopolin und das Scopolin. Während das Scopolin bei den durch seine Schwerlöslichkeit bedingten kleinen Dosen bei Fröschen unwirksam war, riefen alle drei Scopoleïne eine deutliche Narkose hervor; das Cinnamylscopolin war am wirksamsten; schon 0,005 g bewirkten eine leichte Gehirnnarkose, 0,01—0,02 g eine deutliche Narkose mit einer Steigerung der Reflexerregbarkeit. Bei Warmblütern, Kaninchen und Katzen, lieſsen sich durch subcutan injizierte Dosen bis 0,12 g keine ausgesprochenen Allgemeinerscheinungen hervorrufen. Im Gegensatz zum Scopolamin beeinflussen die Scopoleïne und das Scopolin weder die Pupille, noch die Speichelsekretion und lähmen nicht die Vagusendigungen im Herzen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 71—87. 22/10. Heidelberg. Pharmak. Institut.) SIEGFRIED.

St. Bondzyński, *Über das Verhalten einiger Salicylsäureester im Organismus.* Nach Genuſs von Salicyls. als Natronsalz (2,48 g) wurden im Harne 97,5 % derselben als Salicylurs. ausgeschieden, nach Genuſs von Äthylsalicylat (3 g) trat im Harne auf den Ester berechnete Salicyls. 91,3 % auf. Von Äthylensalicylat, aus Äthylenbromid und Kaliumsalicylat dargestellt, wurden 2,42 g genommen; im Harne wurden 47,6 % als Salicylurs., in den Faeces 19,5 % als Salicyls. gefunden. Von Trisalicylglycerid passierten 86,7 % unverändert den Darmkanal, während 8,7 % in Form von Salicylurs. im Harne ausgeschlieden wurden. Salicylsäuredichlorhydrinester ging nur in geringen Mengen in den Kot über, während 92,7 % im Harne erschienen. Die Salicylverbb., welche in W. l. sind, werden völlig resorbiert, so nach von dem Genusse von Salicylamid (2,1929 g) keine Salicyls. oder ein Derivat derselben in den

Faeces nachweisbar. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38.** 88—98. 22/10. Heidelberg. Pharmakol. Institut.) Siegfried.

Spiro, *Die Einwirkung von Pilocarpin, Atropin und Pepton auf Blut und Lymphe.* Um zur Lsg. der Frage, ob die Lymphbildung eine Sekretion ist, beizutragen, hat Vf. geprüft, ob pharmakologische Eingriffe auf die Lymphabscheidung in ähnlicher Weise wirken, wie auf sekretorische Vorgänge. Während bekanntlich Pilocarpin auf secernierende Drüsen einen spezifischen Einfluſs ausübt, konnte ein solcher auf die Lymphabscheidung nicht festgestellt werden. Durch Atropin wurden die Lymphmengen gesteigert, in einigen Fällen war jedoch diese Steigerung eine sehr geringe, in einigen fand sogar eine Verminderung der Lymphmengen statt, so daſs aus der Atropinwirkung nicht ohne weiteres auf die sekretorische Natur der Lymphabsonderung geschlossen werden kann. Peptoninjektionen bewirken Lymphorrhoe; die durch sie verursachte Ungerinnbarkeit des Blutes wird durch Atropininjektion nur dann aufgehoben, wenn eine Lymphfistel vorhanden ist, so daſs als Grund der wieder eintretenden Gerinnbarkeit des Blutes die Entfernung der peptonartigen Körper aus dem Blute durch die Lymphe anzunehmen ist. Erneute Peptoninjektion hebt dann die Gerinnbarkeit des Blutes nicht wieder auf; das wieder gerinnbar gewordene Blut ist gegen Pepton immun geworden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38.** 113—26. 22/10. Berlin. Physiol. Labor. d. tierärztl. Hochschule.) Siegfried.

Otto Loewi, *Zur quantitativen Wirkung von Blausäure, Arsen und Phosphor auf das isolierte Froschherz.* Die an William's Froschherzapparat angestellten Verss. haben ergeben: 0,006 25 ccm der 2%ig. Lsg. von Blaus. auf 100 ccm einer isotonischen und isotonischen und isoviskosen Kochsalzgummilsg. dem Herzen zugeführt, setzen die Pulsfrequenz und das Pulsvolum herab, indem die diastolische Erschlaffung des Herzens zunimmt, während die Systole unvollkommen wird. 0,0125 ccm der Blausäurelsg. setzt die Pulsgröſse rapid herab, langsamer die Pulsfrequenz. Nach einer halben Stunde steht das Herz in Diastole still. Eine Menge von 0,5 ccm der Blausäurelsg. führt nach 20 Minuten, eine solche von 1 ccm nach 12 Minuten zum diastolischen Stillstand. Atropin ist nach Eintritt des Herzstillstandes unwirksam, so daſs die Hemmungsvorrichtungen nicht bei dem Zustandekommen des Vergiftungsbildes beteiligt sein können. Eine Lähmung des Herzmuskels als Ursache der Vergiftungserscheinungen ist ausgeschlossen, da sich auch nach groſsen Gaben nach dem Herzstillstand durch elektrische und mechanische Reize Einzelzuckungen erzielen lassen. Als Ursache ist vielmehr eine Lähmung der motorischen Herzganglien anzusehen.

Während eine 0,000 02% arsenigsaures Natrium enthaltende Nährflüssigkeit wirkungslos ist, führt eine 0,0001% haltige zu starker diastolischer Erschlaffung und Abnahme der Gröſse des Pulsvolums infolge Abschwächung der Systole. 0,0005% bewirkt nach $1^3/_4$ Stdn. Stillstand in der Diastole, 0,002% nach 50 Min., 0,02% in 30 Min. Da nach gröſseren Gaben elektrische und mechanische Reize wirkungslos sind, besteht die Arsenwirkung auch in einer Lähmung der Muskulatur. — Phosphor lähmt ebenfalls den Herzmuskel. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38.** 127—38. 22/10. Straſsburg i. E. Lab. f. exper. Pharmakologie.) Siegfried.

Walther Straub, *Über die Bedingungen des Auftretens der Glykosurie nach der Kohlenoxydvergiftung.* Nach Kohlenoxydvergiftung trat bei Hunden Glykosurie nur dann ein, wenn die Tiere Eiweiſs, entweder verfüttertes oder Körpereiweiſs, zu zersetzen hatten, blieb aber bei Eiweiſshunger und überwiegender Kohlehydratfütterung aus. Ebenso wie aus Eiweiſs entsteht auch aus Leim Zucker nach Kohlenoxydvergiftung. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38.** 139—57. 22/10. Straſsburg i. E. Lab. f. exper. Pharmakologie.) Siegfried.

Arnold Koldewey, *Über die physiologische Wirkung des Kupfers.* Auf Grund der bisherigen Publikationen über die physiolog. Wirkung des Kupfers u. eigener Verss. kommt Vf. zu dem Resultat, dafs eine akute tödliche Vergiftung sich an Thieren, welche erbrechen können, bei Darreichung per os nicht erzielen läfst. Kleinere Gaben werden gut vertragen und erzeugen höchstens Übelkeit und Erbrechen. Auch gröfsere Dosen wirken nicht tödlich, da hierbei zwei Schutzmittel, das Erbrechen und die Leber, vorhanden sind. Dadurch können allerdings Schädigungen der Verdauungsorgane nicht ausgeschlossen sein und bei schwächlichen Personen sogar gefährlich sich gestalten. Bei letzteren vermögen selbst die kleinen Dosen, wie sie sich in kupferhaltigem Brote und Gemüse vorfinden, ausnahmsweise Störungen der Gesundheit hervorrufen. Normalerweise ist die geringe Cu-Menge, die durch kupferne Gefäfse in die Speisen gerät, ebenso wie die des Brotes und gefärbter Gemüse, viel zu unbedeutend, um auch nur die geringste Schädigung der Gesundheit zu bewirken. Trotzdem ist vom hygienischen Standpunkte aus die Verwendung des Cu zur Färbung von Gemüsenkonserven zu verbieten, da sie keinerlei Vorzug, dagegen die Gefahr des Mifsbrauches in sich birgt. Beim Brot ist Zusatz von Kupfer absolut zu verhindern, denn einmal liegt auch hier die Gefahr des Mifsbrauches vor, und dann dient das Cu dazu, verdorbenes Mehl backfähig und einen vermehrten Wasserzusatz möglich zu machen.

Längere Zeit genommen, scheinen die meisten Cu-Salze auf Leber und Nieren schädigend zu wirken, ohne dafs die Tiere bei Lebzeiten anfangs, trotz der schweren Organveränderungen, etwas Krankhaftes darbieten; erst die mkr. Unters. enthüllt die Schädigung. Es ist noch zweifelhaft, ob die Degeneration der Leber und Nieren schliefslich einen mit dem Leben unvereinbaren Grad erreichen kann. In forensischer Beziehung spielen die Cu-Salze nur bei der Selbstvergiftung eine Rolle; wegen des Geschmackes und der eigentümlichen Färbung der Cu-haltigen Speisen ist ein Giftmord durch Cu ausgeschlossen, zumal die Giftmörder das vermeintliche Gift in äufserst konz. Lsg. zu verwenden pflegen, so dafs das Genossene durch Erbrechen schnell wieder herausbefördert wird. — Das Vorkommen einer gewerblichen, chronischen Cu-Vergiftung bei Arbeitern durch Verschlucken des feinverteilten Cu ist sehr zu bezweifeln. Wahrscheinlich sind derartige Erkrankungen den beigemengten Metallen As, Zn und Pb zuzuschreiben. (Diss. Berlin 1896.) PROSKAUER.

G. Coronedi u. G. Marchetti, *Pharmakologische Untersuchungen über das Jod u. neuer Beitrag zur physiologischen Chemie der Fette.* Vff. addieren Jod zu Mandelöl u. stellen hierbei zwei Präparate dar. Das eine derselben enthält 1 g Jod auf 100 g Mandelöl; diese Addition geht leicht von statten. Um mehr Jod zu addieren, mufs man seine Zuflucht zu Hilfsmitteln nehmen. Vff. verfahren nach der Methode von v. HÜBL, indem sie sich des Sublimats als Überträger bedienen, u. erhalten so den Ester einer Chlorjodstearins. mit ca. 30% Jod. — Wird von dem ersten Präparat mit 1% Jod einem Kaninchen eine Einspritzung unter die Haut oder intraperitoneal gemacht, so findet sich im Harn kein Jod als Jodid oder Jodat, wohl aber Jod in organischer Bindung, derart, dafs dasselbe nur in der Asche des Harnes nachzuweisen ist. Die jodhaltige organische Verb., welche Vff. aus dem Harn isolieren, erweist sich als identisch mit einer Öls., welche 1% Jod addiert hat. Ebenso wie das jodhaltige Mandelöl verhält sich auch die jodhaltige Ölsäure oder deren Seife bei Einspritzungen unter die Haut. Demnach können Seifen im Tierkörper zirkulieren und das Nierenepithel passieren. Bei ähnlicher Darreichung verhalten sich diese Präparate beim Hunde analog wie beim Kaninchen, nur wird ein Teil des Jodes abgespalten und erscheint im Harn als Alkalijodid. Bei Vögeln (Tauben, Sperlingen) wird dagegen alles Jod abgespalten und als Alkalijodid abgeschieden. Die Gründe für dies verschiedene Verhalten der verschiedenen Tierklassen sind wohl sehr kompli-

zierte und liegen wohl zu einem Teil in der mehr oder minder grofsen Energie der organischen Oxydation und der Zerstörung der Fette. Die Chlorjodstearins. (zweites Präparat) mit 30% Jod verhält sich wesentlich anders. Von diesem Präparat wird durch Kaninchen und Meerschweinchen ein grofser Teil des Jodes abgespalten und als NaJ abgeschieden, und nur ein geringer Teil erscheint als Seife im Harn. Bei Injektionen am Hund wird alles Jod als Jodalkali abgespalten und ausgeschieden. Der Prozefs verläuft aber sehr langsam. Bei Vögeln tritt dieselbe Jodabspaltung ein, aber so rasch, dafs ein akuter Jodismus entsteht. Ähnlich wie beim Hund verhält sich das Präparat bei Injektionen am Menschen. Hier wird bei normalen Bedingungen das Jod sehr langsam abgespalten und abgeschieden; fiebert aber der Mensch, und wachsen demgemäfs die Prozesse organischen Zerfalles, so wird auch das Jod rascher abgespalten und als Jodalkali ausgeschieden. Das Fett solcher Tiere, die mit den halogenisierten Ölen injiziert worden sind, enthält Jod in organ. Bindung. Das jodhaltige Öl kann also als solches resorbiert und in den hauptsächlichen Fettmagazinen des Haushaltes abgelagert werden. Es wird also dem Fettgewebe des Tieres einverleibt und macht alle Schicksale des übrigen Tierfettes mit. Vff. schliefsen, dafs das jodhaltige Öl (1% Jod) der organischen Zerstörung gröfseren Widerstand entgegensetzt, als das Chlor- u. Jod-haltige Prod. Das Jod kann, wenn es in der Form obiger Präparate dem Tierkörper durch Injektion einverleibt wird, als Mittel zum Studium der Physiologie der Fette dienen. — Anders als bei der Injektion verhalten sich die Präparate, wenn sie per os gegeben werden. Wird das jodhaltige Öl oder die jodhaltige S. in den Magen gebracht (Kaninchen), so verläfst das Jod den Organismus alsbald in Form von Alkalijodid. Reicht man aber die Natronseife jenes Öles per os dar, so ist das Jod nur in der Asche des Harnes nachweisbar, also im Harn in organischer Bindung enthalten. Vff. weisen nach, dafs sowohl Pankreas wie Galle die Abspaltung des Jods aus den jodhaltigen Verbb. bewirken können. Die Fll. des Organismus, welche reich an tierischem Gummi sind, sind auch die leistungsfähigsten bei der Jodabspaltung. — Vff. wollen ihre Präparate noch in pharmakologischer Hinsicht prüfen. (Annali Chim. Farm. **24**. 433—49. 15/10. [August]. Florenz. Instit. d. Stud. superiori. Lab. der Proff. G. Bufalini und A. Piccini.) Fromm.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gustav Grether, *Betrachtungen zur Frage der Abwasserreinigung.* Die bisher angenommene Verdünnung des Kanalwassers zur Flufswassermenge von 1 : 15, die einzelne Hygieniker zur Vermeidung etwaiger Flufsverunreinigung als mindestens erforderlich ansehen, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden, denn die physik. Beschaffenheit der Abwässer verschiedener Städte ist sehr verschieden, und selbst in ein und derselben Stadt wechselt die Zus. mit den Tageszeiten und hängt von sehr vielen Faktoren ab. Wie Vf. durch Analysen belegt, stellt das Berliner Kanalw., auf das 15fache mit W. verdünnt, noch eine Fl. vor mit hohem Gehalt an Trockensubst., org. Stoffen und an Keimen.

Vf. hat dann weiter die Verhältnisse während des Sedimentierens in bakter. u. chem. Hinsicht am Berliner Kanalw. studiert und hierbei die Trockensubst., org. Subst. u. die Keimzahl als Mafsstab benutzt. Bei zwei Verss. zeigte sich eine wesentliche Abnahme der suspendierten Stoffe schon nach vierstündigem Sedimentieren. Entgegen den Erfahrungen, die in Halle, Greifswald und Frankfurt a. M. gemacht wurden, ergab es sich ferner hierbei, dafs die Keimzahl im sedimentierten W. durchweg geringer war, als im frischen, wen nman rechtzeitig den Sedimentierungsvorgang unterbrach. Das Filtrieren durch Papier setzte den Bakteriengehalt weit mehr herab, als das einfache Sedimentieren.

Eine andere Frage war die, ob es Vorteile gewährt, ein Kanalw. mittels Vorbehandlung durch eine einfache Sedimentierung für die spätere Behandlung mit Kalkmilch geeigneter zu machen. Diese Frage verneint Vf. auf Grund seiner Verss. Zwar hatte der geringe Zusatz von 0,05 % Kalk eine Verzögerung des Wachstums u. eine z. T. bedeutende Verminderung der Keimzahl zur Folge gehabt, doch war diese Wirk. nur eine vorübergehende, und eine Vermehrung der Mikroorganismen trat schon nach zwei Tagen wieder ein. Günstiger waren die Erfolge bei der 0,1 %igen Mischung, doch genügte dieser Gehalt in keiner der Proben, um alle Keime zu töten oder auch nur niederzuschlagen. (Verss. mit pathogenen Keimen können nur für die Verwendung der Desinfektion von Kanalwässern in Betracht kommen, und die Menge von Kalk wird, wie dies schon so oft betont wurde, sich nach der Konzentration der Jauche richten müssen; die im Kanalw. stets vorhandenen Sporen von Mikroben, auf die es doch wahrlich praktisch nicht ankommt, werden in praxi nie eine völlige Keimfreiheit der Klärwässer durch Kalk erzielen lassen. Ref.) Dagegen läfst sich die desinfizierende Wirkung des Kalks durch fraktionierten Zusatz desselben zum Kanalw. steigern. Mit dem nach dem Vermischen mit Kalk sich sedimentierten Material werden viele Bakterien und Dauerformen derselben mitgerissen und erhalten sich im W. lebensfähig. Auch ein kleiner Zusatz von Kalk bewirkt verzögertes Wachstum der Mikroorganismen. Die Belästigung durch das frei werdende Ammoniak ist bei der fraktionierten Reinigungsmethode geringer, als bei der gewöhnlichen, weil die Entw. desselben in zwei Phasen statt hat. Vf. hat dann das schon oft bewiesene Faktum, dafs der Alkaleszenzgrad nicht mit der zur Kanalfl. zugesetzten Kalkmenge wächst, weil ein Teil derselben durch org. und unorg. Bestandteile der gefällt Jauche wird, nochmals experim. festgestellt.

Vf. hat schliefslich die chem. Beschaffenheit des geklärten Abwassers und des damit gemischten Flufswassers an dem von der Potsdamer Klärstation (Röckner-, Rothe'sches System) gelieferten Material studiert und kommt zu dem Schlusse, dafs ein mit Kalk geklärtes W. seiner chem. Beschaffenheit nach ohne Bedenken einem Flusse übergeben werden kann. Nicht so allgemein läfst sich diese Frage vom bakteriologischen Standpunkte aus beantworten. In praxi wird wohl selten eine so grofse Kalkmenge verwendet, dafs eine vollständige Desinfektion des Abwassers eintritt; es behalte aber ein ungenügend gereinigtes W. stets eine bedenkliche Beschaffenheit. Vf. beschreibt schliefslich einige, der Kalkmilch gegenüber sehr resistente Bakterien aus dem Berliner Kanalw., darunter Kokken, Stäbchen von Trommelschlägerform, die sich als nicht pathogen erwiesen hatten. (Z. Hyg. **27**. 189—230. Hyg. Inst. Berlin.) Proskauer.

J. Mayrhofer, *Die Kaffeeröstung mit Anwendung von Zucker.* Der Grundgedanke der Kaffeeröstung mit Zucker (festem Zucker oder Sirup) war der der Aromakonservierung nach dem Vorschlag von Liebig. Die Abnahme des Aromas beim Lagern beruht weniger auf Verflüchtigung als auf Oxydation der aromatischen Substanzen durch O der Luft. Durch diese Oxydation wird das Aroma derart verändert, dafs es einem an alte Tabakpfeifenrohre erinnernden Geruch Platz macht. Durch die Umhüllung der Kaffeebohnen mit Zucker soll dieser Oxydation vorgebeugt werden. Als Träger des Aromas isolierte Bernheimer aus den flüchtigen Röstprodd. eine ölige Substanz, Caffeol, nach seiner Auffassung ein Methylderivat des Saligenins, etwa 0,04% des Rohkaffees betragend. Gegen das Verf. des Zuckerns werden seit einigen Jahren von Nahrungmittelchemikern wie von Fabrikanten folgende Bedenken erhoben: Der Caramelüberzug verschlechtert den reinen Kaffeegeschmack, verdeckt die Qualität der zum Rösten benutzten Bohnen, veranlafst eine Gewichtsvermehrung, infolge deren billige Stoffe von zweifelhaftem Wert zum Preis des gebrannten Kaffees verkauft werden. Die Verdeckung der Qualität ist unbestreitbar, da ein Erkennen der ursprünglichen Beschaffenheit bei 3% Caramelgehalt dem Laien

so gut wie unmöglich ist. Bei 1% Caramel wird die Qualität nicht verschleiert, allerdings auch keine wesentliche Aromakonservierung erzielt. Auch die Gewichtsvermehrung ist zuzugeben; doch schliefst sich Vf. nicht allen bisher hieraus gezogenen Schlüssen an.

Die verschiedenen Kaffeesorten verlangen zur vollen Entwicklung des Aromas eine verschiedene Röstdauer, wonach sich ein verschiedener Grad der Röstung, sowie des Röstverlustes ergiebt. Das Ende der Röstung kann nun der erfahrene Röster an äufseren Kennzeichen und am Geschmack erkennen. Eine übereinstimmende Gleichartigkeit des Röstverlustes, sowie der Farbe des Röstgutes ist demnach nicht erreichbar. Der Röstverlust ist abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt des Rohkaffees, von der Menge der entwickelten flüchtigen Prodd. und von der mehr oder weniger vollkommenen Absaugung dieser Prodd. aus der Rösttrommel. Die Mittelwerte des Röstverlustes wechseln nicht nur mit der Sorte des Kaffees und des Brennapp., sondern auch bei derselben Sorte und demselben App. schwanken dieselben trotz gröfster Sorgfalt des Röstens um etwa 3%. Die Beurteilung des gebrannten Kaffees nach dem Röstverlust ist demnach ohne sichere Grundlage. Die Röstung des Kaffees mit festem Zucker wird derart ausgeführt, dafs der Rohkaffee in der Rösttrommel nahezu gar geröstet, dann mit Zucker noch etwa 10 Minuten weiter geröstet wird. Hierbei wird nach Verss. des Vf. und anderen der Röstverlust gegenüber ungezuckerten Bohnen vermindert. Bei ungezuckerten Bohnen nimmt mit dem Röstgrade der Gehalt an wasserlöslichem und ätherlöslichem Extrakt zu. Bei gezuckerten Bohnen ist der Extraktgehalt durchschnittlich um 2% höher als bei ungezuckerten; doch zeigte sich derselbe auch gleich für beide. Die Unterschiede liegen innerhalb der schon bei unglasiertem Kaffee durch den Röstprozefs bedingten Schwankungen. Ein analoges Bild des Röstverlaufes zeigen die in h. W. unl. Bestandteile. Legt man als Kennzeichen für den Brenngrad einer Sorte die Aufschliefsung der Bohnensubstanz (die Menge der l., bezw. unl. Substanz) zu Grunde, so erwies sich der Röstgrad der gezuckerten Sorten als ein normaler. Der Wassergehalt ist bei glasiertem Kaffee durchgehends niedriger als bei unglasiertem, selbst nach monatelangem Lagern in losen Papiersäcken an der Luft. Kaffeesorten, die mit Sirup oder Zuckerlsgg. behandelt wurden, werden dagegen einen höheren Wassergehalt als die ungezuckerte zeigen. Vf. konnte keine derartigen Prodd. zur Unters. erhalten und verweist diesbezüglich auf König: Zus. der Nahrungs- und Genufsmittel.

Aus obigem folgt, dafs es möglich ist, einen glasierten Kaffee darzustellen, welcher von dem unglasierten hinsichtlich der Zus. nur unwesentlich abweicht, so dafs von einer eigentlichen Beschwerung mit wertloser Substanz bei dem Verf. des Röstens mit Zucker nicht gesprochen werden kann. Vf. giebt hierbei zu bedenken, dafs eine Gewichtsvermehrung nicht als Beschwerungen zu beurteilen, der Kaffee nicht als Nahrungsmittel, sondern als Genufsmittel anzusehen, dessen Wert nach den tonischen Eigenschaften und dem Wohlgeschmack zu bemessen sind. Eine übermäfsige Beschwerung mit Sirup mufs allerdings ausgeschlossen werden.

Hinsichtlich Ermittlung des Caramelgehaltes in glasiertem Kaffee bemerkt Vf. dafs nach dem Abwaschverf. von Stutzer (5 Minuten langes Schütteln mit k. W.) die niedrigsten und auch zu niedrigen Resultate, nach König und Neubauer (Schütteln mit w. W.) die höchsten und zu hohen, nach Hilger (Schütteln mit A. und W. 1 : 1) mittlere, der Wirklichkeit am nächsten stehende, aber auch nicht unbedingt zuverlässige Zahlen erhalten werden. Da ferner die Menge der abwaschbaren Substanz mit dem Alter der glasierten Bohnen infolge Durchdringens des Fettes durch den Caramelüberzug abnimmt, so ist eine scharfe Feststellung des analytischen Verf. dringend geboten. In Tabellen sind beigefügt die analytischen Resultate des Vf. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. und ihre Bez. z. Hyg. etc. 3. 342—48, Oktober. [1/8.*] Mainz). Schmitz-Dumont.

E. v. Raumer, *Über den Nachweis künstlicher Färbungen bei Rohkaffee.* Als Färbemittel für Rohkaffee werden verwandt: I. Gelbe Farben Pb-Chromat, Mennige, Ocker, II. Blaugrüne, blaue, grünliche Farben, Graphit, Kohle, Talk, Indigo, Smalte, Berliner Blau, Chromoxyd. Die Schwierigkeit ihres Nachweises ist bedingt durch die äufserst geringe Menge derselben, welche dem Kaffee bereits ein völlig verändertes Aussehen giebt (auf 1 kg Kaffee genügen 0,25—0,5 g), und ferner die neutrale Art der Farben, welche eine chemische Rk. ausschliefst. Dem chemischen Nachweis zugänglich sind nur die gelben Farben, Berliner Blau, Chromoxyd und event. Indigo. Vf. verwandte deshalb das Mikroskop zu ihrer Entdeckung. Seine Unterss. wurden zunächst an einer Reihe von den Firmen Jacob Brien Söhne. Nachfolger, Coblenz und Kathreiner, München gelieferten gefärbten Kaffeeproben angestellt. Von der Oberfläche einzelner Kaffeebohnen wurden, besonders wo bereits durch das Auge Vorhandensein von Farbstoffen sich vermuten liefs, mit dem Rasiermesser dünne Schnitte der Oberhaut abgetragen. Zur Austreibung der Luft aus diesen Präparaten wurden dieselben in einem Wassertropfen auf dem Objektträger unter dem Deckglas über der Gasflamme erwärmt. Präparate von ungefärbtem Kaffee zeigten reines parenchymatisches Oberflächengewebe ohne fremde Einlagerung. Bei Färbung mit Kohle oder Graphit waren auf dem Gewebe zahlreiche schwarze Pünktchen und Splitterchen vorhanden, die besonders stark in den mkr. Fältchen der Bohnenoberfläche angehäuft waren. In analoger Weise geben sich die gelben und blauen Farbstoffe zu erkennen. Werden die blauen Partikelchen durch KOH-Lsg. rötlichgelb, so liegt Berlinerblau vor; sind sie beständig gegen KOH, sowie gegen HCl und konz. H_2SO_4 (eventuell HNO_3-haltig), so liegt Smalte vor. Indigo wird durch die HNO_3-haltige H_2SO_4 (Entfärbung) erkannt. Eine Verwechslung von Ocker und Lehmteilchen, welche auch an ungefärbtem Kaffee sich finden, wird durch Löslichkeit des Ockers in HCl ausgeschlossen. Sehr leicht werden Pb-Chromat und Mennige erkannt durch Umwandlung ihrer Farbe in Schwarzbraun bei Behandlung mit H_2S-haltiger HCl. Ein Herauslösen der geringen Mengen Farbstoffe für den makrochemischen Nachweis ist unbrauchbar, da zugleich grofse Mengen organischer Stoffe in Lsg. gehen. Um die Farbstoffe in konzentrierterer Form von den Bohnen zu gewinnen, bringt Vf. in ein geräumiges Reagensglas ein Rohr, welches aus Reibeisenblech so gefertigt, dafs die Reibfläche nach innen gekehrt. In dies Rohr wird eine Hand voll Kaffeebohnen gegeben und $^1/_4$ Stunde kräftig geschüttelt. Das so gewonnene Pulver eignete sich sowohl für den mikro- als makrochemischen Nachweis der Farbstoffe. Der Abhandlung sind Abbildungen der mkr. Präparate beigefügt. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 333—37. Okt. [1/8.*]) Schmitz-Dumont.

Agrikulturchemie.

F. Wohltmann und **H. Kratz**, *Über Böden aus Kamerun, Senegambien und Deutsch-Ostafrika und eine verbesserte Methode der Bodenanalyse.* Vff. untersuchten 5 Böden aus Kamerun, 3 aus Französisch-Senegambien u. 17 aus Deutsch-Ostafrika, deren analytische Resultate mitgeteilt und besprochen werden. Bemerkenswert ist die hervorragende Überlegenheit der Kamerunböden den anderen gegenüber. — (Die in sehr eingehender Weise beschriebene Methode der Bodenanalyse weicht von den in den landwirtschaftlichen Versuchsstationen im allgemeinen üblichen Methoden in bezug auf die Bestimmung des Kalkes ab, bietet aber weder hierin [Fällung als Gips], noch in den sonstigen Einzelheiten etwas Neues. D. Ref.) (J. Landw. **44**. 211—34. 16/10. [1/2.] Bonn-Poppelsdorf.) Haefcke.

Hoppenstedt, *Die Kultur der schweren Bodenarten. Feldanbauversuche der wichtigsten Halm- und Hackfrüchte 1874—1894.* Die mit grofser Exaktheit ausge-

führten Verss. wurden auf schwerem Lehm, Thon und Klei der Provinz Hannover angestellt. Der Boden war drainiert, lag unter kälteren klimatischen Bedingungen, befand sich zu Anfang der Verss. in ziemlich geringer Kultur, gelangte aber in intensiver Kultur zu alter, reicher Kraft. Von Winterweizen wurde eine gröfsere Reihe verschiedener Sorten angebaut, deren jede eine gewisse Zeit brauchte, um sich zu akklimatisieren; die Erträge steigerten sich nicht unwesentlich nach mehrjährigem Anbau. Vf. bespricht die Verwendung von Mengsaaten u. giebt genaue Vorschriften für die Bestellung. Zur Düngung bemerkt er: Nach Klee als Vorfrucht wirkte Düngung mit Stallmist oder Chilesalpeter sehr wenig. Deutlicher war die Beigabe von P_2O_5, besonders in Verb. mit dem Salpeter, zu spüren. Weit gröfsere Wirkung hat Stallmist nach Rüben als Vorfrucht.

Über seine Stallmistkonservierungsversuche berichtet Vf. dahin, dafs reichliche Gaben von Superphosphatgips und Superphosphat — 5 und 3% vom Gewicht des Düngers, während man meist 2 und 1% giebt — haben sich als Konservierungsmittel vorzüglich bezahlt gemacht, auch Bedecken mit Erde ist zu empfehlen. Vf. ist aufserdem zu der Überzeugung gekommen, dafs Stallmist, der längere Zeit oder bis zur Ausfuhr, auf die womöglich sofort das Unterpflügen folgen sollte, unter den Tieren verbleibt, gar keiner Konservierung bedarf. Setzt man ihn in Haufen aufs Feld, so erhält er zur Vermeidung von Geilstellen eine starke Unterlage von Erde und wird 25—30 cm dick mit ihr zugedeckt.

Für kälteren Boden mit kurzer Vegetationsdauer erwies sich Superphosphat als die beste Form der Phosphorsäuredüngung. In vier trockenen Jahren fand Vf. bestätigt, dafs viel l. P_2O_5 die Vegetation beschleunigt u. bei Wassermangel zu Notreife führt. Kalidüngung zeigte nach verschiedenen Vorfrüchten drei Jahre hindurch keine Wirkung, Chilesalpeter zeigte die gröfste Wirkung, wenn $^2/_3$ im Herbst u. der Rest im März u. Mai gegeben wurde. Vf. empfiehlt, alle Superphosphate mit Löffeleggen doppelt einzueggen, Salpeter flach einmal einzueggen. Kalken, alle 7—10 Jahre wiederholt, hat den Boden wärmer und milder gemacht. Böden mit 1—4% Kalk bedürfen im allgemeinen einer Zufuhr von 25—35 Zentner auf 25 Ar, solche mit gröfserem Kalkgehalte etwa 10—20 Zentnern. Für eine Mergelung nimmt man 30 bis 40 cbm auf 1 Hektar. Ätzkalk ist in Häufchen auf das Feld zu setzen, mit Erde sorgfältig bedeckt zu erhalten u. nur bei trockenem Wetter auszustreuen.

Es werden sodann vom Vf. der Reihe nach die einzelnen Früchte u. die damit gemachten Erfahrungen durchgesprochen. In jedem einzelnen Falle wird Art der Bestellung, Saatmenge, Qualität und Quantität der Ernte u. besonders die Düngung besprochen. Die Früchte sind: Winterroggen, Bohnen, Hafer, Gerste, Zuckerrüben, Kartoffeln. Beim Hafer erwähnt Vf. eine Meliorierung des Bodens durch Überfahren von 370 Morgen (je 25 Ar) urbar gemachten Landes mit 65 zweispännigen Fudern Teichschlamm auf jeden Morgen. Dasselbe geschah auf 350 Morgen altem Lande mit 33 Fuder pro Morgen. Der Schlamm, welcher von 1873—1890 regelmäfsig im Sommer und Winter aus trocken gelegten Teichen herbeigeschafft wurde, wurde 2,5 cm stark auf den Acker aufgetragen. 1 Hektar verlangt demnach 250 cbm. Der Erfolg war ein guter. Dazu kam Gründüngung zur Verwendung, u. zwar mit Lupinen in weniger schweren Böden. — Betreffs der Rüben ist über eine tadellose Zubereitung des Rübenackers auf die Originalarbeit zu verweisen. Von gröfstem Vorteil erwies sich die Anwendung des Dampfpfluges. Stallmist ohne Kunstdünger hatte keinen Erfolg; sehr hohen dagegen Chilesalpeter, und zwar am nachhaltigsten, wenn schwefelsaures Ammoniak dazu gegeben oder der Salpeter nach u. nach ausgestreut wurde. Ohne ein bestimmtes Quantum von P_2O_5 ist eine befriedigende Rübenernte unmöglich. Alle Verss. sprachen für die Anwendung von P_2O_5 in Gestalt von Superphosphat. Verss., mit Superphosphat in flüssiger Form zu düngen (Nafsdüngung), gaben gute Resultate. Kalidüngung zeigte, namentlich in gekalktem Boden, gute Erfolge. Kali-

dünger, bei Bestellung der Rüben gegeben, wirkt unbedingt schädlich. Von der Gründüngung auf schwerem Boden hält Vf. nicht viel; am geeignetsten erscheint ihm noch Gelbklee, Inkarnatklee, mit italienischem Raigras gemischt, und allenfalls auch Zottelwicke mit Johannisroggen. Das wichtigste Mittel, um das Wachstum der Rüben zu fördern, ist das Hacken. Behäufeln hat sich nicht bewährt. In erster Linie hängt Sicherheit und Gröfse der Ernten vom Kalken des Bodens ab. — Bei Kartoffeln erwies sich das Bedürfnis nach P_2O_5 im allgemeinen als gering. Hohe Gaben von P_2O_5 drückten unter Umständen die Erträge bedeutend herab. Mittlerer Phosphorsäuregehalt im Boden oder Düngung mit 20—25 Pfund P_2O_5 auf 25 Ar sind notwendig. Sehr günstig wirken 2—3 Zentner Chilesalpeter auf 25 Ar, bei der Bestellung gegeben. Kali (4—5 Zentner Kainit auf den Morgen) mufs mit der Vorfrucht in den Boden gebracht werden. (Landw. Jahrbb. **24**. 669—826; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **35**. 649—56. Oktober. [Referent Seyfert].) Haefcke.

A. von Sengbusch, *Kompost- und Kunstdüngerwiese.* Auf dem Gute Käster bei Dorpat wurde in trocken gelegtes Moorterrain nicht wie sonst dort üblich kompostiert, sondern gleich im Herbst bei der Trockenlegung reichlich mit Phosphorit und Kainit gedüngt. Nach der im Frühjahr darauf erfolgten Graseinsaat wurde die Wiese geeggt und nochmals mit Phosphorit und Kainit gedüngt. Die Ernte war qualitativ besser, als auf den Kompostwiesen, quantitativ aber umso viel geringer, dafs eine Rente in den ersten Jahren ausgeschlossen war. Vf. stellte als Grund hierfür ungünstige physikalische Verhältnisse fest, und aufserdem war die Form, in welcher die Pflanzennährstoffe gebunden waren, ungünstig. Die kompostierten Wiesen waren mineralstoffreicher, hatten bessere Wasserverhältnisse und geringere Temperaturschwankungen, da die einmal warm gewordenen Mineralstoffe die Wärme schwerer abgeben, als die Moorsubstanz. Durch Vermischen des Moores mit dem Kompost wird gute Durchlüftung, Lockerung und Zerkleinerung erzielt. Die Pflanzen erhalten ein lockeres Keimbett. Die Zers. der Moorsubstanz geht weit energischer vor sich, wodurch die in org. Verbb. enthaltenen Nährstoffe, besonders N und P_2O_5, umgewandelt und den Pflanzenwurzeln zugänglicher werden. Die Verhältnisse auf der Kunstdüngerwiese besserten sich, nachdem sich nach Verlauf zweier Jahre das Moor setzte und aufserdem energisch gekalkt war. Vf. hält das Verf. mit Kunstdünger ohne Zufuhr erdiger Bestandteile nur dann für angebracht, wenn man unter Verzichtleistung auf einen sofortigen Erfolg mit geringeren Kosten zum Ziel kommen will. Will man dagegen gleich im ersten Jahre Maximalernten erzielen, ist das sofort vollwirkende Verf. des Kompostierens vorzuziehen. (Baltische Wochenschr. **34**. 285—88; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 656—57. Oktober. [Ref. Hess.].) Haefcke.

Die Kultur *der Rieselwiesen in Oberitalien.* Bei dem Wiesenbau in der Lombardei ist nach von Alpe Kunstdünger bisher wenig verwandt, sondern ausschliefslich nur Mist und Jauche. von Alpe stellte Düngungsversuche an auf kalkarmem, im Sommer leicht rissig werdendem Boden von grofser wasserhaltender Kraft. Die Wiesen erhielten im Frühjahr 150 Doppelzentner Stallmist per Hektar oder 300 Doppelzentner einer Mischung von 230 Doppelzentnern Pferdemist, ebenso viel Rindermist, 120 Doppelzentnern Schweinemist und 600 Doppelzentner Erde, im Herbst 5 Doppelzentner Superphosphat. Der Ertrag hiernach war 150 Doppelzentnern Heu per Hektar, liefs aber dann nach. Es traten Sumpfgräser auf, und die Tiere zeigten nach dem Genufs des Heues Verdauungsstörungen. — Bei einem vergleichenden Düngungsversuch erhielt einmal 1 Hektar im Herbst 15000 kg der Mist-Erde-Mischung, das andere Mal in Verb. mit 500 kg Kalksuperphosphat, oder 1 Hektar erhielt im Frühjahr 600 kg 17%iges Thomasmehl und 100 kg 50%iges Chlorkalium, oder 600 kg 17%iges Knochenmehl und 100 kg Chlorkalium, aufserdem 200 kg schwefelsaures Amm. Auch ein Versuch mit 7500 kg Misterde und 400 kg Thomasschlacke wurde ausgeführt.

Schon der erste und zweite Schnitt lohnten die Kosten der Kunstdüngung; der Versuch mit Thomasmehl gab Gewinn. Der Boden ist bindig-feucht und humos, weshalb der Stallmist nur langsam zur Wirkung kommt. Das Rieselw. enthielt im Liter 0,245 g Trockenrückstand mit 0,06 g CaO und 8 mg K_2O. — 100 Teile der Ernte enthielten 2,4 N, 1,6 K_2O und 0,7 P_2O_5. Von den Parzellen, die mit Thomasphosphat, Ammoniumsulfat und Chlorkalium gedüngt waren, wurden an Pflanzennährstoffen entnommen per Hektar: 458 kg N, 137 kg P_2O_5, 347 kg K_2O. Durch die Düngung waren ersetzt worden: 40 kg N, 102 kg P_2O_5, 50 kg K_2O. Die Düngung mit Misterde darf nicht aufgegeben werden, um org. Substanz zuzuführen und die Oberfläche der Wiesen zu befestigen.

Bei einem Versuch wurde von Reminolfi die botanische Analyse ausgeführt. (Agricoltura e bestiame 1. Nr. 32, 35, 54; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 658—59. Oktober. [Ref. Seyfert.]) Haefcke.

Patente.

A. Classen, Aachen, *Darstellung von Jodderivaten des Phenolphtaleïns*. Das Verf. des Patentes Nr. 85 930 wird in der Weise abgeändert, daſs an Stelle der Ätzalkalilsg. andere Lösungsmittel Verwendung finden. Sowohl in ammoniakalischer Lsg. wie in einer solchen von der berechneten Menge Bariumhydrat, wie schlieſslich in alkoh. oder einem anderen für Phenolphtaleïn geeignetes Lösungsmittel, unter Zusatz eines die frei werdende Jodwasserstoffs. bindendes Mittels, wie Quecksilberoxyd, resultiert stets als Endprodukt der Rk. das Tetrajodphenolphtaleïn. (Pbl. **17**. 695. DRP. 88 390. 14/5. 95. — II. Zus.-Pat. zu 85 930. 27/5. 94.; vgl. C. **96**. I. 1151 u. I. Zus.-Pat. zu 87 785.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und aromatischen Hydroxylaminen*. Beim Vermischen einer salzsauren Lsg. von 1 Mol. Phenylhydroxylamin mit 1 Mol. Formaldehyd bilden sich im ersten Moment weiſse Flocken der Formylenverb., dieselben wandeln sich jedoch sehr rasch u. vollständig in ein ziegelrotes Pulver um, welches ein neues Kondensationsprod. des Phenylhydroxylamins mit Formaldehyd darstellt. Dasselbe ist das salzs. Salz einer Verb., welche als ein polymeres Anhydroprod. des p-Hydroxylaminbenzylalkohols aufzufassen ist. Dasselbe liefert mit Anilin und HCl-Anilin Paraleukanilin. Durch Umkochen der Diazoverb. mit W. erhält man daraus p-Oxybenzaldehyd. Die bezeichnete Rk. führt in allen Fällen, wo aromatische Hydroxylamine mit freier Parastellung und Formaldehyd in saurer Lsg. auf einander einwirken, zur Bildung analoger Kondensationsprodukte. Fügt man z. B. zu einer sauren Lsg. von o-Tolylhydroxylamin 1 Mol. Formaldehyd, so erhält man das homologe Kondensationsprod. des o-Tolylhydroxylamins, welches in seinen Eigenschaften dem oben beschriebenen, aus Phenylhydroxylamin erhaltenen Prod. sehr ähnlich ist. (Pbl. **17**. 610. DRP. 87 972. 21/9. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Paraamidophenylglycin*. Durch Einw. von Monochloressigs. auf überschüssiges p-Nitranilin entsteht p-Nitrophenylglycin, aus welchem man durch Reduktion das p-Amidophenylglycin darstellen kann. Letztere läſst sich mit Zinn und Salzs. oder mit einem anderen bekannten Reduktionsmittel: Eisen, Zink etc. ausführen. Das p-Amidophenylglycin ist sl. in k., zl. in h. W.; aus letzterer Lsg. krystallisiert es beim Erkalten in silberglänzenden, farblosen Blättchen, welche sich bei etwa 180° gelb färben und bei 208° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen. Es löst sich leicht sowohl in Alkalien, als auch in verd. Mineralss.; die Lsgg. sind farblos, färben sich jedoch an der Luft alsbald violett. Oxydationsmittel erzeugen in der wss. Lsg. des p-Amidophenylglycins sehr charakteristische Farbreaktionen. (Patentbl. **17**. 696. DRP. 88 433. 24/2. 95.)

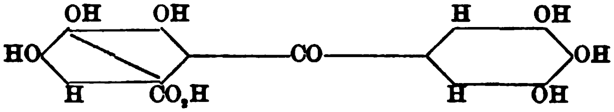
Schluſs der Redaktion: den 24. Nov. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

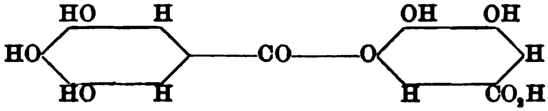
1896 Band II. Nr. 25. 16. Dezember.

Organische Chemie.

H. Schiff, *Weiteres zur Konstitution der Gerbsäure.* Acetylgerbsäure. Die vom Vf. früher (95. II. 817) für Gerbs. in Betracht gezogene Formel:



erlaubt Einführung von sechs Acetylen; durch Bestimmung der aus gewogenen Mengen bei 130—140° getrockneter Gerbs. erhaltenen Menge der Acetylverb. bestätigte Vf. von neuem, dafs nur fünf Acetyle einführbar. Die Acetylierung wurde ausgeführt: 1. durch zweimaliges Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid, 2. durch Kochen mit einer Mischung von Acetanhydrid und Acetylchlorid, 3. durch Kochen mit Acetanhydrid und wenig $ZnCl_2$. Wurde Gerbs. mit Acetanhydrid im Rohr auf 150—155° erhitzt, so bildete sich auch Triacetylgalluss. Pentacetylgerbs. erwies sich noch optisch aktiv. Die Acetylierung hatte auf die Drehung der Gerbs. weniger Einflufs als die Lösungsmittel. — Die basischen Salze, wie $Cu_3C_{14}H_4O_9$; $Pb_3C_{14}H_4O_9$; $Cu_3(HN_4)_3C_{14}H_4O_9 + H_2O$; $(N_2H_6Hg)_3C_{14}H_4O_8$ Merkuramintannat etc., worin neben dem Carboxyl —H nie mehr als 5H salifiziert, sprechen ebenfalls für Vorhandensein von nur fünf Phenolhydroxylen. — Bildung von Rufigallol (Hexaoxyanthrachinon) müfste bei obiger Ketonformel der Gerbs. beim Erhitzen von Gerbs. mit konz. H_2SO_4 bei 100° leichter verlaufen, als bei den keine Chinongruppe enthaltenden Galluss.; Gerbs. giebt jedoch eine von Rufigallol ganz verschiedene dunkelbraune Verb. als Hauptprod. neben etwas Rufigallol. Ebenso ist die leichte Spaltung der Gerbs. durch Hydrolyse in Galluss., sowie das Fehlen einer Rk. mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Bildung von Hydrazon in Widerspruch mit der Ketonformel. Beweisend für die Formel:



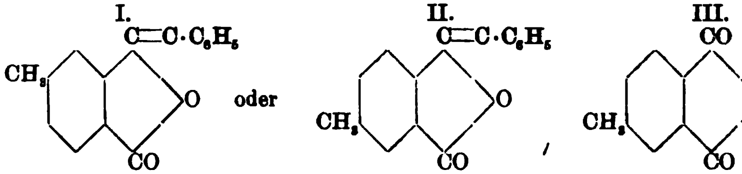
wäre die von B. Hunt angegebene Synthese der Gerbs. durch Rk. von Bromprotokatechus. mit K-Gallat. Bei Wiederholung dieser Synthese fand Vf. jedoch, dafs die beiden Körper sich weder beim Kochen in alkoh. Lsg., noch beim Erhitzen dieser oder der konz. wss. Lsg. im Rohr auf 100° umsetzten. Hunt, der sein Prod. nicht analysierte, hat sich vermutlich durch die der Gerbs. ähnlichen Rkk. der Bromprotokatechus. (fällt in nicht zu verd. wss. Lsg. Eiweifs, Leim, Chininsulfat) täuschen lassen. Zum Unterschied von Gerbs. wird sie aus wss. Lsg. nicht durch Alkalisalze gefällt. — Durch Beimischung von Glucose oder Leimsubstanzen kann die vom Vf. bei der Gerbs. konstatierte Rechtsdrehung nicht veranlafst sein. Leimsubstanzen drehen links. Das Präparat des Vf. enthielt 96% Gerbs.; läge die Drehung in den 4% Beimischungen, so würde diese 32mal stärker als Glucose drehen müssen. Über-

dies verschwindet die Drehung durch Hydrolyse der Gerbs. zu Galluss., während die Drehung beigemischter Glucose hierdurch nicht verändert werden dürfte. (Chem.-Ztg. **20**. 865—66. 28/10. Univ.-Labor. Florenz.) SCHMITZ-DUMONT.

Roland Scholl, *Entgegnung an Herrn Tscherniac.* Die Mitteilung von TSCHERNIAC (S. 826), daſs die vom Vf. (S. 480) angegebene Methode zur *Darstellung der gebromten Nitromethane* lediglich eine Abänderung des alten TSCHERNIAC'schen Bromnitroverf. sei, veranlaſst Vf. zu der ausdrücklichen Erklärung, daſs er nie Veranlassung zu der gegenteiligen Ansicht gegeben habe. Ein weiterer vom Vf. beregter Punkt betrifft die Richtigstellung einer von TSCHERNIAC falsch aufgefaſsten Redewendung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2325. 26/10. [3/10.] Karlsruhe. Chem. Labor. d. techn. Hochschule.) HAEFCKE.

Oscar Blank, *Zur Kenntnis der α-Methylphtalsäure.* Bei der Einw. von α-Methylphtalsäureanhydrid auf Phenylessigs. können sich zwei isomere Methylbenzolphtalide bilden:

$$CH_3.C_6H_3(CO)_2O + C_6H_5CH_2COOH = H_2O + CO_2 +$$



Methylbenzalphtalid wurde durch Erhitzen von 2,4 g Methylphtalsäureanhydrid, 2 g Phenylessigs. u. 0,24 g Na-Acetat auf 240° (Gasentw.) u. Auskochen mit W. mit unscharfem F. 90—105° erhalten. Offenbar war das Prod. ein Gemisch der beiden Isomeren. Der höher schm. Anteil ist in A. schwerer l. Durch Umkrystallisieren wurden Nadeln, F. ca. 138°, erhalten, während aus den Laugen kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte (F. 88—95°). — *Methylphenyldiketohydrinden*, $CH_3.C_6H_3.(CO)_2.CH.C_6H_5$. Bei Einw. von Natriummethylat muſsten beide Verbb. dieselbe Diketoverb. (III) bilden (vgl. S. GABRIEL und A. NEUMANN **93**. I. 936.). Bei Vornahme der Rk. mit rohem Methylbenzalphtalid wurden farblose Nadeln (aus A.), $C_{16}H_{12}O_3$, F. 131°, ll. in Bzl. und Essigäther, wl. in k. A., ll. in w. A. gewonnen. — *Dimethylphenyldiketohydrinden*, $CH_3C_6H_3.(CO)_2C.CH_3C_6H_5$, durch einstündiges Erhitzen von 1 g Hydrinden, 10 ccm Methylalkoh., 8 ccm Natriummethylatlsg. (2°/₀ Na enthaltend) und 1,7 g CH_3J auf 100° (Rohr) erhalten, farblose, rhombische Plättchen, F. 123,5°. — *Aethylmethylphenyldiketohydrinden*, $CH_3.C_6H_3.(CO)_2.C.(C_2H_5)C_6H_5$, farblose Krystalle, F. 91—93°. — *Benzylmethylphenyldiketohydrinden*, $CH_3.C_6H_3.(CO)_2C(C_7H_7)(C_6H_5)$, rhomb. Plättchen, F. 120—121°. — *Methylphenyldiketohydrindenessigsäureester*, $CH_3.C_6H_3(CO)_2C.C_6H_5.CH_2.CO_2C_2H_5$, mittels Chloressigester dargestellt, farblose Krystalle (aus A.), F. 95—96°.

Bismethylphenyldiketohydrinden, $[CH_3.C_6H_3.(CO)_2C.C_6H_5]_2$, durch Auflsg. von 1 g Methylphenyldiketohydrinden in 15 ccm verd. A., Versetzen mit 1 g Natriumnitrit und Ansäuern als weiſser Nd. erhalten, F. 209° (aus A. oder Eg.), ll. in w. Essigester, Ä. und Bzl., l. in k. Chlf. Dasselbe Prod. kann durch Kochen des bromierten Hydrindens (s. unten) mit A. gewonnen werden. — *Methylphenylbromdiketohydrinden*, $CH_3.C_6H_3.(CO)_2CBr.C_6H_5$, durch Bromieren in Chloroformlsg. dargestellt, weiſse Nadeln (aus A), F. 76—77°. — *Anilidomethylphenyldiketohydrinden*, $CH_3.(C_6H_3).(CO)_2C.C_6H_5.NH.C_6H_5$, goldgelbe Nadeln, F. 169°, ll. in Chlf., Aceton, w. Bzl., Ä., Essigester, Methylalkohol., wl. in w. Ä. — *Methylphenyldiketohydrindendioxim*, Blättchen, F. 204°, wl. in h. A., unl. in Chlf. und Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2376—81. 26/10. [13/10.] Berlin. Univ.-Labor. I.) HESSE.

Edward Divers, *Über das Verhalten der Benzsulfhydroxamsäure gegen Alkali.* In einer Mitteilung von OSCAR PILOTY (S. 241) wird die Zers. der Benzsulfhydroxams. durch Alkali erwähnt als besonders wichtig wegen der dadurch ermöglichten leichten Gewinnung von untersalpetriger S., die dabei bis zu 50% der theoretisch möglichen Menge an untersalpetrigsaurem Silber erhalten wird. Vf. nimmt in Bezug auf diese Entdeckung die Priorität für sich und T. HAGA auf Grund ihrer Publikationen (**93**. I. 195; **90**. I. 107) in Anspruch. PILOTY's Verf. ist nur eine Modifikation des dort angegebenen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2324. 26/10. [1/10.] Tokio. Kaiserl. Univ.)
HAEFCKE.

S. Gabriel und **R. Stelzner**, *Zur Kenntnis der Hydroxyl- und Halogenderivate sekundärer und tertiärer Basen.* I. Reduktion des μ-Phenyloxazolins. Die Reduktion verläuft analog der eines Oxazols (FISCHER, **96**. I. 596). 17 g *Phenyloxazolin* werden mit $^1/_2$ l sd. Amylalkohol gemischt und hierzu allmählich 25 g Na gegeben; nach Abtreiben des Amylalkohols u. unveränderter Base mit Wasserdampf wird die zurückbleibende neue Base, das *Oxäthylbenzylamin*, ausgeäthert, in HCl gel. und die saure Lsg. wieder ausgeäthert. Aus der so gereinigten salzsauren Lsg. wird die Base mit KOH abgeschieden, ausgeäthert und im Vakuum destilliert. K_{40}. 180—182°:

$$\begin{matrix}CH_2.O\\ \dot{C}H_2.N\end{matrix}\!\!>C.C_6H_5 + H_4 = \begin{matrix}CH_2OH\\ \dot{C}H_2.NH.CH_2.C_6H_5\end{matrix}.$$

Das Oxamin (Ausbeute 50%) ist ein fast geruchloses, zähfl. Öl, ll. in W. mit stark alk. Rk., K. 280° (partielle Zers.); Au-Salz, F. 105°; Pikrat, F. 135—136°; Nitrosamin ölig.; *HBr-Bromäthylbenzylamin*, $BrC_2H_4.NH.CH_2C_6H_5.HBr$, F. 190—191°, entsteht durch dreistündiges Erhitzen (Rohr) von Oxäthylbenzylamin (2 g) u. bei 0° gesättigter HBr (8 ccm) auf 100°; Pikrat, F. 147°. Beim Destillieren einer mit KOH übersättigten Lsg. dieses Bromhydrats erhält man im Destillat *Vinylbenzylamin*, $C_2H_3.NH.C_7H_7$, u. im Rückstand *Dibenzylpiperazin*, $C_7H_7N:(C_2H_4)_2:NC_7H_7$, F. 92°. Bromäthylbenzylaminbromhydrat u. Rhodankalium geben, in wss. Lsg. erwärmt, zunächst eine bald wieder in Lsg. gehende Ölabscheidung; durch nachfolgendes Eindampfen der Lsg. zur Trockne und zweistündiges Erhitzen des Rückstandes auf 100° erhält man eine Verb. von Rhodanwasserstoff mit *n-Benzyläthylen-ψ-thioharnstoff:*

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ \dot{C}H_2.NHC_7H_7\end{matrix} + 2HSCN = HBr + \begin{matrix}CH_2.S\\ \dot{C}H_2.N\end{matrix}\!\!>C.NHC_7H_7.HSCN.$$

II. Benzylamin u. Äthylenoxyd, in nahezu äquimolekularen Mengen unter starker Kühlung in ein Rohr eingeschlossen, geben nach 3—4-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur u. dreistündigem Erhitzen auf 100° einen zähfl. Sirup, aus dem bei fraktionierter Destillation bei 40 mm Druck neben Oxäthylbenzylamin (170 bis 210°) *Dioxäthylbenzylamin*, $(HOC_2H_4)_2NCH_2C_6H_5$ (210—228°), erhalten wird. Diese tertiäre, farb- und geruchlose, zähe, ölige Base hat K_{40}. 225—225,5° u. ist ll. in W. mit stark alk. Rk. — *Dibromäthylbenzylamin*, $(BrC_2H_4)_2NC_7H_7$, wird als in W. swl. HBr-Salz mit 1 Mol. Krystallw., ebenso wie das Monobromäthylbenzylamin, erhalten (jedoch 7—8 Stdn. Erhitzen), F. 191°; die daraus mit NH_3 abgeschiedene Br-haltige Base ist ölig, Pikrat, F. 138—139°. Neben dem HBr-Dibromprod. bildet sich noch *bromwasserstoffs. Benzylmorpholin*, $C_6H_5CH_2N:(C_2H_4)_2:O.HBr$, welche Verb. aus dem zum Reinigen der Dibrombase benutzten Waschwasser durch Eindampfen etc. gewonnen wird, F. 234—235°. Das mit KOH abgeschiedene Benzylmorpholin ist ein farbloses, in W. wl., stark alk. reagierendes Öl, K. 260—261°; HCl-Salz, F. 244—245°, Pt-Salz, F. 211°, Pikrat, F. 184—185°, Au-Salz, F. 202—203°.

III. Piperidin u. γ-Chlorpropylphenoläther. *n-γ-Phenoxypropylpiperidin*, $C_5H_{10}N.(CH_2)_3OC_6H_5$, aus Piperidin und γ-Chlorpropylphenoläther, $Cl(CH_2)_3OC_6H_5$,

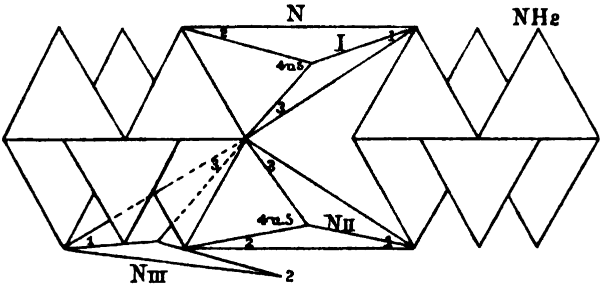
dargestellt (je 13 g 3 Stdn. lang auf Wasserbad erwärmen, Ausbeute 10 g), ölig, K_{755}. 313°, HCl-Salz, F. 113°. Die Base (5 g) giebt mit bei 0° gesättigter HBr (25 ccm) 15 Stdn. auf 100° erhitzt (konz. HCl wirkt nicht ein) *bromwasserstoffsaures n-γ-Brompropylpiperidin*, $C_5H_{10}N.(CH_2)_3Br.HBr$, Nadeln, F. 212°; Pikrat, F. 116 bis 117°. Aus konz. saurer wss. Lsg. scheidet KOH die freie Brombase als Öl ab, welches mit Ä. ausgeschüttelt werden kann; das nach Abdunsten des Ä. erhaltene klare Öl geht beim Erhitzen auf dem Wasserbade in eine farblose Krystallkruste über, welche aus dem in Ä. unl., in A. und Chlf. ll. u. hygroskopischen *Trimethylenpiperylium-bromid*, $CH_2:(CH_2.CH_2)_2:NBr:(CH_2)_2:CH_2$, bestehen dürfte; Pikrat, F. 239—240°, Pt-Salz, F. 185—187°, Au-Salz, F. 220°. Das HCl-Salz bildet sich durch Entbromen der Lsg. des Bromids mit Ag_2O und Neutralisieren der alk. Lsg. mit HCl. Durch Eindampfen der mit Ag_2O hergestellten alk. Lsg. unter Zusatz von überschüssigem HBr spaltet sich der Trimethyleniminring wieder auf, und es entsteht wieder Brompropylpiperidinbromhydrat vom F. 212°; wendet man anstatt HBr HCl an, so entsteht *n-γ-Chlorpropylpiperidinchlorhydrat*, $C_5H_{10}:N.C_3H_6Cl.HCl$. F. 220°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2381—91. 26/10. [13/10.] Berlin. I. chem. Univ.-Lab.) v. SODEN.

Georg M. J. Schrader, *Über Bromäthylxylenoläther.* Der Äther bildet sich, wenn man 18,8 g Na in 300 ccm absol. A. löst, zu der k. Lsg. 100 g *α*-m-Xylenol und ca. 500 g Äthylenbromid zufügt und das ganze ca. 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt; der vom A. u. $C_2H_4Br_2$ durch Abdestillieren u. vom Xylenol durch Schütteln mit NaOH befreite Äther wird fraktioniert, wasserhelles Öl, K_{770}. 263—265° (Ausbeute 24%). — Ein äquimolekulares Gemisch von Phtalimidkalium und Bromäthylxylenoläther 1 Stde. auf 230—240° erhitzt, giebt *α-m-Xylenoxäthylphtalimid*, $(CH_3)_2.C_6H_3.O.CH_2.CH_2.N(C_2O_2).C_6H_4$, weißgelbe, in W. unl. Nadeln aus absol. A., F. 113 bis 114°. Diese Verb. geht, mit verd. NaOH-Lauge erhitzt, leicht in die *Xylenoxäthylphtaliminsäure*, $(CH_3)_2.C_6H_3.O.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$, über, F. 130 bis 131°, Nadeln, in W., PAe. und Lg. unl. Diese S. liefert beim zweistündigen Erhitzen mit der sechsfachen Menge konz. HCl das *salzsaure Xylenoxäthylamin*, $(CH_3)_2.C_6H_3.O.C_2H_4NH_2.HCl$, als gelbliche, feste M., welche ein bei 182—183° schm. Pikrat u. ein bei 211° unter Zers. schm. Chloroplatinat giebt. Das freie *α-m-Xylenoxäthylamin* ist eine stark alk. riechende, ölige Fl., K_{763}. 249—250°, welche begierig CO_2 aufnimmt; *Benzoylverbindung*, F. 117—118°, *Acetamid*, F. 70—71°, Harnstoff, F. 132 bis 133°. Bromäthyl-*α*-m-xylenoläther giebt, mit Anilin erhitzt, *Xylenoxäthylanilin*, $(CH_3)_2.C_6H_3.O.C_2H_4.NH.C_6H_5$, ein helles Öl, dessen HCl-Salz bei 183—184° schmilzt. Mit alkoh. NH_3 (Rohr) wurde kein sekundäres Amin, sondern nur NH_4Br u. Xylenoxäthylaminbromhydrat erhalten. Alkoh. KOH führt den Äther in *Xylyläthylglykoläther*, $C_8H_9.O.C_2H_4.OC_2H_5$, K_{764}. 250—253°, über, Natriummethylat bildet *Xylylmethylglykoläther*, K_{760}. 245—247°, und Natriumphenolat *Xylylphenylglykoläther*, Prismen, F. 76—77°. Bei Einw. von KCy (3 Mol.) auf den Bromäther (1 Mol.) entsteht *Äthylendixylenoläther*, $C_8H_9.O.C_2H_4.O.C_8H_9$, weiße Nadeln, F. 110°, indem sich durch die verseifende Wirkung des KCy zuerst Glykolbromhydrin bildet, welches mit einem weiteren Mol. Bromäther weiter reagiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2399 bis 2403. 26/10. [13/10.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab. v. SODEN.

W. Vaubel, *Über das Verhalten der Chinonimidfarbstoffe gegen naszierendes Brom.* In Fortsetzung der Unters. über die Bromierung der Triphenylmethanfarbstoffe hat Vf. das Verhalten der Chinonimidfarbstoffe gegen Br untersucht und zur Aufstellung von Konstitutionsformeln benutzt (vgl. nachstehendes Referat). *Phenosafranin* nimmt rasch vier Atome Br auf; sowohl die symmetrische, wie die unsymmetrische Formel erklären dies. In o-Stellung zu den Amidogruppen treten wahrscheinlich je zwei Br-Atome. — *Indazin* nimmt langsam ein Bromatom auf. *Rosindulin* desgleichen. Das Br-Atom müßte bei Annahme der Formel von FISCHER

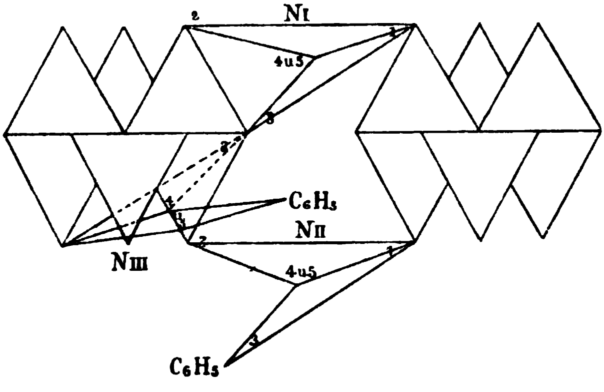
und HEPP (LIEBIG's Ann. **256**. 233) in o-Stellung zur Imidgruppe des Rosindulins treten. — *Rosindulinsulfosäuren:* die Menge des rasch aufgenommenen Br konnte nicht bestimmt und eine Abspaltung von H_2SO_4 nicht sicher nachgewiesen werden. — *Rosindon* bildet unter Aufnahme von 1 Br ein in roten Flocken sich ausscheidendes Bromid (vgl. Monobromid von FISCHER und HEPP LIEBIG's Ann. **262**. 343). — *Meldola's Blau* nimmt leicht Br unter Ausscheidung eines Bromids auf. — *Methylenblau* giebt ein kupferrotes, glänzendes Bromid unter Aufnahme von einem Atom Br. — *Resorufin* bildet ebenso wie *Resazurin* (NIETZKI **92**. I. 165) ein Tetrabromid. (J. pr. Chem. **54**. 289—91. 28/10.) HESSE.

I.



W. Vaubel, *Über die Konfiguration der Chinonimidfarkstoffe.* Eine klare Auffassung der Konstitution der Chinonimidfarbstoffe läfst sich nur auf Grund einer stereochemischen Betrachtung gewinnen. — Vf. teilt die Chinonimidfarbstoffe folgendermafsen ein: I. Farbstoffe ohne Azinring, zu welchem Indamine, $HN{=}C_6H_4{=}N - C_6H_4NH_2$ und Indophenole $O{=}C_6H_4{=}N - C_6H_4.NH_2$ gehören. — II. Farbstoffe mit dem Azinring, $C_6H_4{<}{}^{N}_{N}{>}C_6H_4$, bei welchem ein N-Atom durch O oder S ersetzt sein kann. Diese Klasse zerfällt in folgende

II.



fünf Unterabteilungen: 1. Körper mit unveränderlicher Bindung der Azinstickstoffatome: Phenazin. 2. Farbstoffe, bei welchen neben der Form mit unverändertem Azinring eine isomere Form vorkommen kann: Eurhodine und Eurhodole. 3. Farbstoffe, welche keine unveränderte Phenazinbindung besitzen, aber in zwei isomeren Formen existieren können: Safranin, Magdalarot, Mauveïne, Rosinduline. 4. Farb-

stoffe, welche gleichfalls eine unveränderte Phenazinbindung nicht besitzen, bei welchen aber zwei isomere Formen nicht mehr möglich sind: Induline. 5. Chinonimidfarbstoffe, bei welchen ein N-Atom des Azins durch S oder O ersetzt ist: Oxazime, Oxazone, Thiazime und Thiazone.

Bei den vier letzten Gruppen der II. Klasse bespricht Vf. eingehend die Beobachtungen der verschiedenen Forscher, insbesondere bezüglich der Isomerieerscheinungen dieser Verbb. und legt dar, wie die bisher beobachteten Erscheinungen und das Verhalten gegen Br (vgl. vorst. Referat) dazu führen, dafs diese Farbstoffe ganz bestimmte Konfigurationen haben müssen. Unter Benutzung der vom Vf. früher angegebenen Konfiguration für Benzol und für das N-Atom, lassen sich die Konfigurationen dieser Farbstoffe figürlich darstellen. Als Beispiele der vom Vf. angegebenen Konfigurationen geben wir die Konstitutionsformeln für Phenosafranin (I.) und für das einfachste Indulin (II.).

Durch die vorstehenden Formeln der Safranine und Induline wird einerseits das Auftreten von isomeren Formen bei Eurhodolen und Isorosindonen erklärt, andererseits der Unterschied zwischen den Safraninen und Indulinen dargelegt, welcher in der verschiedenen Stellung der Mesophenylgruppe begründet ist. Die Konfiguration erklärt auch, warum für Safraninon etc. nur eine Form möglich ist. Bezüglich der Einzelheiten der Ausführungen des Vf.'s sei auf das Original verwiesen. (J. pr. Chem. **54**. 292—304. 28/10.) HESSE.

A. Lottermoser, *X. Zur Kenntnis der Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile.* Wie aromatische Nitrile mit aliphatischen Nitrilen in Bzl.-Lsg. durch Natrium in Dinitrile (Imidonitrile) (E. v. MEYER, **89**. I. 471; **95**. II. 526) übergehen:

$$C_6H_5CN + CH_3CN = \begin{array}{l} C_6H_5.C{=}NH \\ \quad\;\; | \\ \quad CH_2.CN \end{array}$$

so verbinden sich erstere auch mit primären Aminen. Die Einw. von Benzonitril auf Anilin unter dem Einflufs von Na hat R. WALTHER (**94**. II. 372) kurz beschrieben und wurde vom Vf. näher studiert. Es resultierte hierbei die Natriumverb. des von BERNTHSEN schon beschriebenen Benzenylphenylamidins (weifse, glänzende Nadeln) nach der Gleichung:

$$2C_6H_5CN + C_6H_5NH_2 + 2Na = C_6H_6 + NaCN + \begin{array}{l} C_6H_5.C{=}NNa \\ \quad\; | \\ NH.C_6H_5 \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} C_6H_5.C{=}NH \\ \quad\; | \\ NNa.C_6H_5 \end{array}.$$

Die Hälfte des Natriums dient unter Spaltung von einem Molekül C_6HCN in C_6H_5 und CN zur Bildung von Cyannatrium, die andere Hälfte tritt in das Amidin ein und setzt ein H in Freiheit, das sich mit C_6H_5 zu C_6H_6 vereinigt. Demnach ist diese Rk. jener Bildung der Dinitrile vollkommen analog.

Durch Einschlufs mit konz. Salz. wurde das Benzenylphenylamidin stets vollständig zersetzt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}NH \\ \quad | \\ \quad NH.C_6H_5 \end{array} + 2H_2O + 2HCl = NH_4Cl + C_6H_5.NH_2HCl + C_6H_5.COOH.$$

Entsprechend seiner Konstitutionsformel giebt das Amidin mit Essigsäureanhydrid (Sd.) das *Diacetylbenzenylphenylamidin* (Benzenylacetylimidphenylacetylamidin), $C_6H_5.C[{=}NCOCH_3]\cdot[-N(COCH_3)C_6H_5]$ (F. 128—130°, Krystalle aus verd. A.).

Benzenylphenylamidin liefert mit salzs. Phenylhydrazin den schon von v. PECH-

MANN (95. II. 1077) beschriebenen Körper (I.) (F. 174°, farblose Krystalle), welchem aber dieser Forscher die Formel (II.) zuschreibt.

I. $C_6H_5.C{=}N{-}NHC_6H_5$ / $NH.C_6H_5$

II. $C_6H_5.C{-}NH{-}NHC_6H_5$ / $\|$ $N.C_6H_5$

III. $C_6H_5.C{=}NOH$ / $NH.C_6H_5$.

Der gleiche Körper entsteht aus salzs. Benzenylphenylamidin u. Phenylhydrazin. Bei der Einw. von salzs. Hydroxylamin auf Benzenylphenylamidin resultiert das Isonitrosoprod. (III.) (F. 135—136°, schneeweiſse Nadeln, ll. in A., Ä., Bzl.; aus der Bzl.-Lsg. durch Lg., PAe. gefällt.

2. Bei der Einwirkung von Natrium auf o-Toluidin und Benzonitril resultiert Benzenyl-o-tolylamidin, $C_{14}H_{14}N_2$ (F. 105—108°, Nadeln aus wenig A.; sll. in A., Ä., Chlf.; l. in Bzl.; wl. in Lg.).

3. Die Einwirkung von Natrium auf p-Toluidin und Benzonitril führte bei gleicher Versuchsanordnung teils zu der Verb. $C_{17}H_{14}N_2$ (F. 121—123°, gelbe, glänzende Blättchen, ll. in Ä., Chlf.; l. in A.; durch Lg. aus Bzl.-Lsg. gefällt; basisch), teils zu dem erwarteten *Benzenyl-p-tolylamidin* (IV.), $C_{14}H_{14}N_2$ (F. 99 bis 100°; s. a. BERNTHSEN).

IV. $C_6H_5.C{=}NH$ / $NHC_6H_4(CH_3)[1,4]$

V. $C_6H_5.C{=}NH$ / $NHC_6H_3(CH_3)_2[1,3,4]$

4. Die Einwirkung von Natrium auf m-Xylidin und Benzonitril ergab glatt *Benzenyl-m-xylylamidin* (V.), $C_{15}H_{16}N_2$ (F. 106—107°, Nadeln aus Lg.).

5. Die Einwirkung von Natrium auf Anilin und Benzylcyanid erfolgte in stürmischer Rk. und lieferte das schon von BERNTHSEN dargestellte Phenacetphenylamidin, $C_{14}H_{14}N_2$ (F. 139°).

6. Die Einwirkung von Natrium auf Anilin und o-Tolunitril am besten unter Anwendung von trockenem Ä. (statt Bzl.) als Verdünnungsmittel ergab das *o-Toluphenylamidin*, $C_{14}H_{14}N_2$ (F. 121—123°, in Bzl. weniger l. als die übrigen Amidine; swl. in Lg.).

7. Die Einwirkung von Natrium auf Anilin und p-Tolunitril ergab das *p-Toluphenylamidin* (VI.), $C_{14}H_{14}N_2$ (F. 149°; aus Bzl.); *Diacetylderivat* desselben $C_{18}H_{18}N_2O_2$ (F. 121—122°, Krystalle aus A.).

8. Die Einwirkung von Natrium auf Anilin und β-Naphtonitril führte zu *β-Naphtophenylamidin* (VII.), $C_{17}H_{14}N_2$ (F. 162—163°, glänzende Blättchen; l. in A., Ä., Bzl.; swl. in Lg.).

VI. p $C_6H_4{\cdot}C{=}NH$ / CH_3 $NH{\cdot}C_6H_5$

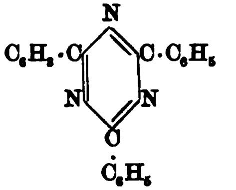
VII. $\beta C_{10}H_7{\cdot}C{=}NH$ / $NH{\cdot}C_6H_5$.

9. Die Einwirkung von Natrium auf Anilin und α-Naphtonitril ergab in sehr geringer Ausbeute das *α-Naphtophenylamidin*, $C_{17}H_{14}N_2$ (F. 128—130°, Krystalle aus Ä).

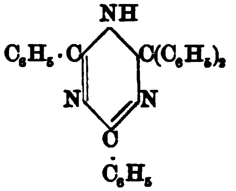
II. Teil: Tertiäre Amine mit Benzonitril zu verbinden, gelang nicht, indem immer ein Körper entstand, der auch bei der Einwirkung von Natrium auf Benzonitril allein in Benzollösung resultiert. Derselbe ist aber nicht das beim Eintragen von Na in sd. Benzonitril sich bildende Kyaphenin (VIII.), sondern *Dihydrotetraphenyltriazin* (IX. oder weniger wahrscheinlich X.), $C_{27}H_{21}N_3$ (F. 190—191°, schneeweiſs; lichtempfindlich; basisch; krystallalkoholhaltig aus A.; ll. in Eg., woraus

durch Alkali wieder gefällt; zwl. in A.; l. in Bzl., Ä., Chlf.), welche Base in naher Beziehung zu dem Kyaphenin steht.

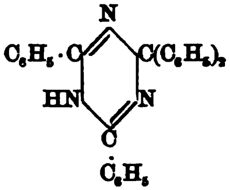
VIII.



IX.



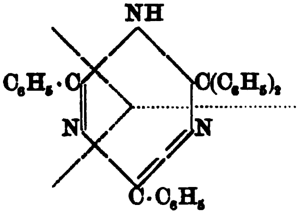
X.



Das Dihydrotetraphenyltriazin giebt: a. beim Behandeln mit Chroms. in Eg.-Lsg. das *saure chromsaure Salz*, $C_{27}H_{22}N_3CrO_4$ (orangefarbener Nd.). — b. Mit trockenem HCl-Gas das *salzsaure Salz*, $C_{27}H_{22}N_3Cl$ (körnige Krystalle). — c. Bei der Spaltung mit alkoh. Kalilauge (150°, Rohr): Benzoës., Ammoniak und Diphenylcarbinol $(C_6H_5)_2CH.OH$ (F. 67°) nach der Gleichung:

$$C_{27}H_{21}N_3 + 2KOH + 3H_2O = 2C_6H_5.COOK + 3NH_3 + (C_6H_5)_2CO.$$

d. Bei der Spaltung mit salzsaurem Phenylhydrazin bei 140° (Rohr): Kyaphenin (wohl aus nascierendem C_6H_5CN entstehend), NH_4Cl und das Hydrazon des Benzophenons nach der Gleichung:



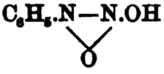
$$+ HClH_2N{-}NHC_6H_5 = 2C_6H_5CN + NH_4Cl + (C_6H_5)_2C{=}N{-}NHC_6H_5.$$

e. Bei der Spaltung mit salzs. Hydroxylamin bei 140—150°: C_2H_5Cl, NH_4Cl, $C_6H_5COOC_2H_5$ und Krystalle (F. 128—138°, Blättchen und Nadeln) von der ungefähren Zus. von Benzophenonoxim; bei 130° wurde letzteres (F. 139°, Nadeln) deutlich erhalten). — f. Mit salpetriger S. kein Nitrosoprod. sondern wahrscheinlich durch sekundäre Oxydation das salpeters. Salz des Triazins, $C_{27}H_{22}N_4O_3$ (F. 196—197°, glänzende Blättchen aus A. mittels Benozl). (J. pr. Chem. [2.] **54**. 113—43. 19/9. Dresden. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

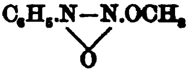
Eugen Bamberger und **Thor Ekecrantz**, *Zur Kenntnis des Nitrosophenylhydroxylamins.* (IV. Mitteilung über Hydroxylamine von E. BAMBERGER.) Nitrosophenylhydroxylamin ist ein Isomeres der Diazobenzols., von der es sich auch noch dadurch unterscheidet, daſs es in äth. u. alkoh. Lsg. mit einem Tropfen wss. $FeCl_3$-Lsg. eine intensiv braunrote Färbung liefert. — Bei der Methylierung mit Diazomethan liefert es einen *Ester*, $C_6H_5N_2O_2CH_3$, farblose Prismen, F. 37—38°, swl. in PAe., welcher ein Isomeres des α- und β-Diazobenzolsäureesters ist und dem die Formel: $C_6H_5.N_2O.OCH_3$ zukommt, da der Ester durch Na-Hg in Phenylhydrazin durch Zn und Essigs. in Diazoniumacetat übergeführt wird. Nitrosophenylhydroxylamin (I.) geht wahrscheinlich leicht in die tautomere Nebenform (II.) über, von der der Methylester (III.) deriviert.

I.

II.



II.



Vorstehende Thatsachen stützen die frühere Auffassung der Diazobenzoës. als Phenylnitramin (IV.) und zugleich als Phenylimidosalpeters. (V.).

IV.	V.	VI.
$C_6H_5.NH.NO_2$	$C_6H_5.N:N{<}^{O}_{OH}$	$C_6H_5.N:N{<}^{O}_{OCH_3}$.

Während dem methylierten Nitrosophenylhydroxylamiu die Formel III. zukommt, besitzt der isomere β-Diazobenzolsäuremethylester die Konstitution VI., d. h. nach vorläufiger Annahme der Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2412—14. 26/10. [15/10.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. eidgen. Polytechn.) HEFELMANN.

L. Paul, *Über α-Amido-β-naphtoläther.* I. *α-Amido-β-naphtoläthyläther.* Die zur Darst. dieser Verb. gebrauchte Ausgangssubstanz *β-Naphtoläthyläther* wird folgendermaſsen gewonnen: 4 kg denaturierter A. von 95° Tr. werden in guſseisernem, mit Rührwerk versehenem Kessel schnell mit 4 kg H_2SO_4, 66° Bé., versetzt und in die h. Mischung 4 kg β-Naphtol schnell eingetragen; hierauf wird 6—8 Stdn. auf 95° erwärmt, dann die M., in einen Thontopf geschöpft, erkalten gelassen. Der oben abgeschiedene, feste β-Naphtoläther wird mit 25 kg W. und 1,5 kg NaOH-Lauge, 40° Bé., umgeschmolzen und die erkaltete, von der Lauge getrennte M. wiederum mit 25 kg W. umgeschmolzen. Schlieſslich wird der erstarrte Ä. durch Schmelzen in einer Porzellanschale von eingeschlossenem W. befreit. Ausbeute 4—4,2 kg. Es folgt die Nitrierung des Ä. 3 kg desselben werden in einem etwa 25 Liter haltenden Thontopf mit 3 kg W. im Kochsalzbad auf 90° erhitzt mit HNO_3, 40° Bé., bis zu eintretender Rk. versetzt; dieselbe tritt ein unter gelindem Schäumen und Temperatursteigerung auf 95—96°. Wird die Rk. heftiger, so werden zur Dämpfung kleine Eisstücke eingeworfen. Etwa $3^1/_2$ kg HNO_3 werden verbraucht; die Rk. verläuft binnen 5—6 Stdn. Die rohe Nitroverb. wird etwas mit h. W. ausgewaschen in 15 Litern denaturiertem A. durch Erhitzen im Wasserbad gel. Beim Erkalten krystallisieren 2,3 kg gereinigte Nitroverb., E. 94°, aus. Diese Menge, in 8 kg h. A. gel., wird durch Rühren während des Erkaltens in eine voluminöse M. verwandelt, 6 kg HCl, 20° Bé., zugegeben und langsam Zn-Staub eingetragen, wobei durch Kühlung die Mischung auf $<90°$ zu halten ist. 4,2—4,5 kg Zn-Staub werden verbraucht. Um Ausscheidung der Base zu verhindern, werden gegen Ende der Rk. noch etwa 7 kg HCl zugegeben. Schlieſslich wird aus der Fl. durch 6 kg HCl das Chlorhydrat des α-Amido-β-naphtoläthyläthers ausgeschieden, dasselbe zur Reinigung in 45 kg W. gel. und durch 90 kg HCl gefällt. Ausbeute 8,1 kg 24,3%ig. Paste = 1,97 kg 100%ig. Salz = 45% der Theorie. Zur Reindarst. der Base wird die Paste mit $1^1/_4$ Litern NaOH-Lsg., 40° Bé., alk. gemacht, während ein Luftstrom durch die M. streicht. Die schmierig abgeschiedene Base wird zweimal gewaschen, abgepreſst, geschmolzen und durch Lösen in Bzl. von $Zn(OH)_2$ getrennt. *Acetyl-α-amido-β-naphtoläthyläther* wird erhalten durch Lösen von 280 g der Base in der 2,5-fachen Menge Bzl. versetzen mit 170 g Acetanhydrid bei 30—40°. Nach Beendigung der Rk. wird die Verb. aus 3 Litern 30% Essigs. unter Zusatz von Tierkohle h. umkrystallisiert und je 15 g des erhaltenen Prod. aus 3 Litern W. unter Zusatz von Tierkohle h. umkrystallisiert. Es resultieren 110 g der Acetylverb. in feinen farblosen Nadeln, F. 144°.

II. *α-Amido-β-naphtolmethyläther.* Zunächst wird β-Naphtolmethyläther analog obigem Äthyläther hergestellt, wobei die Temp. unter 95° zu halten, um Sublimieren des Ä. zu verhindern. Ausbeute aus 4 kg Naphtol 5 kg Ä. Zur Nitrierung werden 5 kg des Ä. mit 5 kg W. in irdenem Topf in kochendes Wasserbad gebracht, 3 kg HNO_3 mit Glasheber zulaufen gelassen und die Fl. währenddem durch eingeleiteten

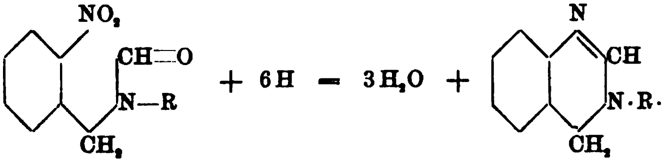
Luftstrom durchgerührt. Nach Einlauf der 3 kg HNO_3 tritt Rk. ein, die Temp. steigt auf 100°, wird durch eingeworfenes Eis auf 98° erniedrigt und bleibt auf dieser Temp. bis zum Ende der Rk. Binnen 7 Stdn. läfst man so 5 kg HNO_3 zulaufen. Der Nitroäther, aus 25 kg Alkohol umkrystallisiert, liefert 3 kg Produkte von E. 112,5°, durch nochmaliges Umkrystallisieren resultieren 1,8 kg, E. 125,2°, ein drittes Umkrystallisieren steigert E. auf 125,5°. Die Reduktion wird wie oben ausgeführt, das unreine Chlorhydrat unter Zusatz von NH_3 in A. gel., filtriert und durch HCl wieder ausgefällt. 1 kg Nitroverb. giebt 0,7 kg der Amidoverb.

Die α-Amido-β-naphtoläther werden in der Farbentechnik wie α-Naphtylamin verwendet und liefern wesentlich blauere und brillantere Nuancen als dieses. Der hohe Preis dieser Körper läfst eine allgemeine technische Verwendung nicht zu. Die beschriebene Acetylverb. stellt das *Naphtalinderivat des Phenacetins* dar, wurde auf physiologische Eigenschaften noch nicht untersucht. (Z. Angew. Ch. **1896**. 620—22. 15/10. Charlottenburg.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Paul, *1,8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure*. DRP. 54116. Diese für die Farbenfabrikation überaus wertvolle Verb. entsteht, wenn 4 kg α-naphtol-δ-disulfosaures Na binnen $2^1/_4$ Stdn. in eine 180° zeigende Schmelze von 10 kg NaOH und 2 kg W. eingetragen wird. Bei der Reaktion steigt die Temperatur auf 210—215° und wird $2^1/_2$ Stdn. auf dieser Höhe gehalten. Die völlige Umwandlung der Sulfos. in Dioxys. ist eingetreten, wenn eine Probe der Schmelze in W. gel., filtriert, mit Essigs. angesäuert, nach Ausfällung der Dioxys. durch Diazobenzollsg. auf Zusatz von NH_3 u. Diazobenzol kein Orange mehr giebt. Die auf Bleche ausgegossene Schmelze wird in 31 kg HCl von 20° Bé. eingetragen, mit Dampf aufgekocht, die abgeschiedene Dioxys. abfiltriert und die Mutterlauge zur Gewinnung weiterer Mengen der Verb. eingedampft. Durch Umkrystallisieren aus W. wird die Dioxys. bis auf 73% angereichert; ganz frei von NaCl läfst sie sich nicht gewinnen. Die wenig NaCl-haltige S. schwärzt sich beim Trocknen und zers. sich beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Flaschen vollständig. Ausbeute 72,7% der Theorie. Mit Diazo- und Tetrazoverbb. giebt die Säure sehr blaustichige, klare Farbstoffe, welche, soweit sie Chromlacke bilden können, auch auf Beizen färben. Mit den Diazoverbb. der Sulfanils. und Anisidinsulfos. werden Farbstoffe von der Nuance des Fuchsins erhalten, welche weit walk- und lichtechter sind, als das Azokarmin (Sulfosäure des Phenylrosindulins) des Handels. (Z. Angew. Ch. **1896**. 15/10. 619—20.) SCHMITZ-D.

Oscar Blank, *Notiz über β-Naphtylessigsäure*. Beim Kochen ($^3/_4$ Stunde) einer Lsg. von 2 g Naphtylmethylchlorid in 10 ccm A. mit einer Lsg. von 1 g Kaliumcyanid in 3 Tln. W. entsteht *β-Naphtylacetonitril*, $C_{12}H_9N$, weifse Krystalle, F. 79 bis 81°, ll. in k. Bzl., Aceton, wl. in k. A., Lg., Methylalkohol, wird beim Erhitzen mit HCl im Rohr zu *β-Naphtylessigsäure*, perlmutterglänzende Krystalle (aus Bzl.), F. 137,5—139°, l. in w. W., unl. in k. W., ll. in Ä., Essigäther, w. A., Chlf., Lg., wl. in k. A., Chlf., Lg., verseift. Beim Destillieren der S. entsteht CO_2 u. Methylnaphtalin. — Methylester, gelbes, dickes, aromatisch riechendes Öl, E. <0°. — *β-Naphtylmethylenphtalid*, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{=}CH.C_{10}H_7\\ \quad >O\\ CO\end{array}\right.$, entsteht beim Erhitzen von 3 g Naphtylessigs. (trocken), 3 g Phtalsäureanhydrid u. 1 g N-Acetat auf 225°, goldgelbe Nadeln, (aus absol. A.), F. 170—171°, swl. in k. A., leichter l. in w. A., sll. in Bzl. und Eg. Eine methylalkoh. Lsg. der Verb. färbt sich bei Zusatz von Natriummethylat rot. Es findet eine Umlagerung des Phtalidderivates in das Diketohydrindenderivat, $C_6H_4(CO)_2.CH.C_{10}H_7$, statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2373—75. 26/10. [13/10.] Berlin. Univ.-Lab. I.) HESSE.

C. Paal, *Über Chinazolinsynthesen.* II. Mitteilung. Die in früheren Mitteilungen [vergl. PAAL und BUSCH, **89**. II. 977, PAAL und KRECKE, **90**. II. 753 und **92**. I. 86), sowie die I. Mitteilung (**94**. I. 205)] dargelegten Synthesen hatten einen normalen Verlauf. Die aus o-Nitrobenzylchlorid und m- oder p-substituierten Anilinen erhaltenen und formulierten Basen gaben beim Reduzieren die betreffenden Dihydrochinazoline:



Bei Anwendung von o-substituierten Anilinen war der Verlauf der Rk. ein anderer. Gemeinsam mit **G. Kromschröder** untersuchte Vf. die Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf o-Nitranilin. Das *o-Nitrobenzyl-o-nitranilin* (III.) bildet sich nicht glatt, es gelang nicht, die Base zu formylieren und das Chinazolin darzustellen. — o-Phenylendiamin giebt ca. 40% *o-Nitrobenzyl-o-phenylendiamin*, aus dieser Verb. wurde auch nur wenig von der Formylverb. erhalten (vgl. dagegen die Rk. mit m-Nitranilin in der I. Mitteilung l. c.). Gemeinsam mit **A. Poller** (vgl. unten) hat Vf. das *p-Amidophenyldihydrochinazolin*, gemeinsam mit **Schilling** das *o- u. p-Anisyldihydrochinazolin* (siehe unten) gewonnen. Bei Darst. der ersteren Verb. konnte ein Zwischenprod., das *o-Amidobenzylformyl-o-anisidins* (IV.), isoliert werden.

Es ergiebt sich also, dafs die in o-Stellung befindlichen Substituenten auf die Rk. einen grofsen Einflufs ausüben, und dafs auch die Natur der Substituenten bei der Chinazolinbildung u. bei Darst. des Ausgangs- u. Zwischenprod. von Wichtigkeit ist. Das anormale Verhalten der o-substituierten Basen kann nur durch stereochem. Anschauungen erklärt werden (vgl. Unterss. von KEHRMANN, HANTZSCH, V. MEYER, BAUM, JACOBSON u. WEGSCHEIDER). Das Verhalten des o-Nitrobenzyl-o-nitranilins ist dem Verhalten der o-substituierten Carbonss. bei der Esterifizierung (V. MEYER) durchaus analog. — In ähnlicher Weise beeinflussen nach M. BUSCH (**95**. I. 637; **96**. I. 33—36; II. 97) die o-Substituenten die Synthesen aromatisch substituierter Chinazolin- u. β-Phentriazinderivate. Diese Resultate werden von BUSCH gleichfalls auf stereochemischer Grundlage gedeutet.

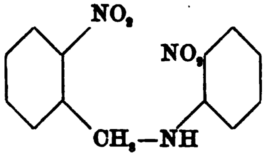
Geo. Kromschröder, *Versuche zur Synthese des 3(n)-o-Amidophenyldihydrochinazolins. o-Nitrobenzyl-o-nitranilid* (III.) entsteht beim Kochen der Komponenten in konz. alkoh. Lsg. unter Zusatz von calcinierter Soda, Entfernen des o-Nitranilins mit sehr verd. HCl u. Umkrystallisieren aus A. in goldglänzenden Blättchen, F. 137°, zwl. in A., l. in Bzl. u. Eg. Formylierung u. Acetylierung gelang nicht. — *o-Nitrobenzyl-o-phenylendiamin* (I.) wird in Form des Chlorhydrates beim Kochen äquimolekularer Mengen von o-Nitrobenzylchlorid u. o-Phenylendiamin in konz. alkoh. Lsg. erhalten. Die freie Base kryst. in roten Nadeln (aus A. + W.), F. 115°, zwl. in A.

I. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ II. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CHO) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

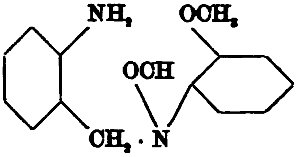
und Ä., ll. in Eg., Essigäther, Chlf. u. Bzl. — Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}N_3O_2 . HCl$, weifse Nadeln (aus sd. A.), F. 202°. — *o-Nitrobenzylformyl-o-phenylendiamin* (II.), gelbe Tafeln (aus verd. A.), F. 158°, ll. in Lösungsmitteln, l. in verd. Mineralss. Ausbeute 10%. Das Filtrat der mit Soda ausgefällten Formylverb. enthält eine Substanz, F.

138°, welche nicht weiter untersucht wurde. — *o-Amidophenyldihydrochinazolin* (V.). Die Reduktion der Base wurde in alkoh. Lsg. mit Sn und HCl vorgenommen. Das in geringer Ausbeute erhaltene Reduktionsprodukt ist wahrscheinlich das gesuchte

III.

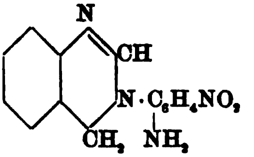


IV.

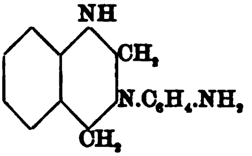


Chinazolinderivat, wegen geringer Ausbeute an Formylverb. wurde die Base nicht eingehender untersucht. Die Verb. wird aus A. in gelblichen Krystallen, F. 165°, gewonnen, ll. in SS. und in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg.,

V.

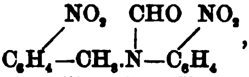


VI.



stark basische Eigenschaften. — Pikrat, $C_{14}H_{13}N_3.C_6H_3N_3O_7$, gelber, krystallinischer Nd., F. 184°, wl. in Eg. und A. — Oxalat, $C_{16}H_{15}N_3O_4.2H_2O$, weifse Nadeln, ll. in W. und A.

H. Poller, *Synthese des 3(n)-p-Amidophenyldihydrochinazolins. o-Nitrobenzyl-p-nitranilid*, $C_6H_4<^{NO_2\,NO_2}_{CH_2.NH}>C_6H_4$, bildet sich beim Kochen von 1 Mol. o-Nitrobenzylchlorid u. 2 Mol. p-Nitranilin in konz. alkoh. Lsg., bronzeglänzende Blättchen (aus Eg. oder Amylalkohol), F. 202°, swl. in den meisten Lösungsmitteln. Ausbeute 70%. — *o-Amidobenzyl-p-phenylendiamin*, durch Reduktion mit Eg. und Zinkstaub bei 40° aus vorstehender Verbindung gewonnen, farblose Blättchen (aus h. W.), F. 114°. — Chlorhydrat und Oxalat zerfliefslich. — *o-Nitrobenzylformyl-p-nitranilid*,



, entsteht beim Kochen (1/4 Stde.) von 1 Tl. o-Nitrobenzyl-p-nitranilin mit 8 Tln. wasserfreier Ameisens., gelbe Prismen (aus Eg.), F. 155—156°, wl. in A., l. in Bzl. — *3(n)-p-Amidophenyldihydrochinazolin*, aus der Formylverb. mit Sn und HCl gewonnen (alkoh. Lsg.), weifse Nadeln (aus verd. A.), F. 175°, fast unl. in W. und Lg., ll. in verd. Mineralss., A., Chlf., wl. in Essigäther und Bzl. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}N_3.2HCl.2H_2O$, glänzende Flitter, wl. in absol. A., F. des wasserfreien Salzes bei ca. 250°. — Bromhydrat, weifse Nadeln (aus A.), zll. in W., wl. in A., zers. bei 260°. — Pt-Doppelsalz, $C_{14}H_{13}N_3.H_2PtCl_6$, gelber Nd., zers. bei 220°. — Zinnchlorürdoppelsalz, $C_{14}H_{15}N_3.Sn_2Cl_6$, weifse Nadeln (aus alkoh.-wss. Lsg.), F. 242°. — Oxalat, $C_{14}H_{13}N_3.C_2H_2O_4$, weifse Nadeln, F. 237°, ll. in h. W., wl. in Eg. — Pikrat, gelber Nd., F. 199°. — *3(n)-p-Amidophenyltetrahydrochinazolin* (VI.), bildet sich beim Reduzieren der Dihydrobase mit h. A. und Na, weifse Nadeln (aus Essigäther + Lg.), F. 138°, fast unl. in W. und Lg., ll. in A. und Essigäther, wl. in A., Chlf., Bzl., giebt wie alle Tetrahydrochinazoline unbeständige Salze.

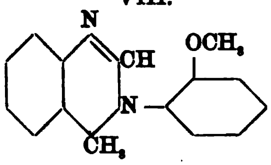
W. Schilling, *Synthese des 3(n)-o-Anisyldihydrochinazolins. o-Nitrobenzyl-o-anisidin* bildet sich neben Bis-o-dinitrobenzyl-o-anisidin (unten) beim Kochen der Komponenten (1 : 2 Mol.) in alkoh. Lsg. Nimmt man 1 Mol. o-Nitrobenzylchlorid

und 3 Mol. o-Anisidin, so entsteht nur o-Nitrobenzyl-o-anisidin, rote Säulen, F. 80 — Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_3.HCl$, weiſse Prismen, F. 158°, l. in W. — *Bis-o-Nitrobenzyl-o-anisidin* (VII.), gelbe Tafeln, F. 117°, wl. in h. A., ll. in Eg. und Bzl., hat keine basischen Eigenschaften und kann auf Grund der basischen Eigenschaften des o-Nitrobenzyl-o-anisidins von diesem getrennt werden. — *o-Amidobenzyl-o-anisidin*, weiſse Nadeln, F. 95°, ll. in Mineralss. — *o-Nitrobenzylformyl-o-anisidin*, farblose

VII.

$$\left(C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2}\right)_2>N.C_6H_4OCH_3$$

VIII.



Prismen, F. 82°, Ausbeute 70%. — *o-Amidobenzylformyl-o-anisidin* entsteht bei vorsichtiger Reduktion der Nitroverb. in k. essigsaurer Lsg. mit Zinkstaub, weiſse Nadeln, F. 98°, neben *o-Anisyldihydrochinazolin* (VIII). Glatter (80% Ausbeute) entsteht letzteres durch Reduktion von o-Nitrobenzylformyl-o-anisidin in alkoh. Lsg. mit Sn und HCl, farbloses Öl, ll. in Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. — Chlorhydrat, weiſse Nadeln (aus Ä. + A.), F. 128°. — Zinnchlorürdoppelsalz, $C_{15}H_{14}N_2O.HCl.SnCl_2$, farblose Tafeln, F. 140°, ll. in verd. A. u. h. W. — Pikrat, $C_{15}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, gelber Nd., F. 197°. — *3(n)-o-Anisyltetrahydrochinazolin*, aus dem öligen Dihydrochinazolin mit Na und A. erhalten, weiſse Nadeln, F. 96°, ll. in Ä., A., Bzl. und Essigäther.

W. Schilling, *Synthese des 3(n)-p-Anisyldihydrochinazolins. o-Nitrobenzyl-p-anisidin*, hellrote Blättchen (aus verd. A.), F. 73°. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_3.HCl$, weiſse Nadeln, F. 185°. — *o-Nitrobenzylformyl-p-anisidin*, farblose Säulen, F. 69°, ll. in w. CS_2, Ä., A., Eg., Bzl. und Essigäther, hat keine basischen Eigenschaften. — *3(n)-p-Anisyldihydrochinazolin*, dicke Tafeln, F. 115°, ll. in A., Bzl. und Essigäther. — Chlorhydrat, weiſse Nadeln, F. 237°. — Chlorzinkdoppelsalz, $C_{15}H_{14}N_2O.HCl.ZnCl_2$, weiſse Tafeln, l. in w. A. u. W. — Pikrat, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 181°, wl. in A., ll. in Eg. — *p-Oxyphenyldihydrochinazolin* entsteht bei Einw. von konz. HBr auf Anisyldihydrochinazolin, bildet gelbe, harte Prismen, F. 235°, ll. in verd. Mineralss. und Ätzalkalien. — Pt-Doppelsalz, orangerote Nadeln. — *3(n)-p-Anisyltetrahydrochinazolin*, perlmutterglänzende Blättchen, F. 134°, ll. in w. Lösungsmitteln, liefert, wie die übrigen Tetrahydroverbb., auch keine krystallinischen Salze. (J. pr. Chem. **54**. 258—88. 28/10. Erlangen. Univ.-Lab.) HESSE.

Jacques M. Albahary, *Synthese des 3-Propylisochinolins.* Die Darstellung war analog dem früheren Verf. (DAMERОW, **94**. II. 696). — 1. o-Cyanbenzylcyanid, n-Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat (10 g, 20 g, 6 g) werden eine Stunde auf 160—170° erhitzt. Die Schmelze wird mit sd. W. geschüttelt und der erhaltene abgepreſste Krystallkuchen mit eiskaltem A. gewaschen. Die hierbei zurückbleibende, kryst., gelbliche M. wird nun mit w. A. behandelt, wobei gelbes, polymeres o-Cyanbenzylcyanid von DAMERОW (F. 260—261°, aus Eg.) unl. zurückbleibt, während aus der erkalteten alkoh. Lsg. sich *ψ-Dibutyryl-o-cyanbenzylcyanid* in feinen Nadeln, F. 105°, abscheidet:

$$C_6H_4<^{C(CN)H_2}_{CN} + O<^{CO.C_3H_7}_{CO.C_3H_7} = H_2O + C_6H_4<^{C(CN)=C.C_3H_7}_{CN\quad\quad O.CO.C_3H_7}.$$

2. Verhalten der ψ-Dibutyrylverbindung gegen Alkali. Nach kurzem Erhitzen mit $1^1/_2$ N.-alkoh. KOH entsteht neben der in W. unl. Verb. $C_{15}H_{16}N_2O$ (I.)

(gelbe Krystalle aus A., F. 80°) hauptsächlich das auf Zusatz von HCl aus der alkoh. wss. KOH-Lsg. ausfallende *3.4-Propylcyanisocarbostyril* (II.), F. 221° (aus viel sd. A.), feine Nadeln, Ausbeute 70%. — 3. Verhalten des Propylcyanisocarbostyrils gegen H_2SO_4. 20 g der Verb. werden mit 200 ccm H_2SO_4 und 100 ccm W. ca. 1 Stde., bis CO_2-Entw. aufgehört hat, erwärmt und in h. W. gegossen. Das ausgeschiedene *Propylisocarbostyril* wird am anderen Tage abfiltriert und aus sehr verd. A. umkrystallisiert, F. 130—131°. — 4. Darstellung des *1.3-Chlorpropylisochinolins*, $C_6H_4 < {CH : C.C_3H_7 \atop CCl : \dot{N}}$. 10 g 3-Propylisocarbostyril werden mit 30 ccm $POCl_3$ 15 Min. lang gekocht, in k. W. gegossen und mit NaOH übersättigt. Das schwach chinolinartig riechende Öl wird mit Wasserdampf abgetrieben und mit Ä. aus dem Destillat extrahiert, K_{746}. 302—303° (Ausbeute 50%); Pt-Salz, F. 195°, Au-Salz, F. 140—141°. Mit CH_3OH und Na-Methylat 1 Stde. auf 100° erhitzt (Rohr), entsteht aus der Chlorbase *1.3-Methoxypropylisochinolin*, $C_{12}H_{12}N(OCH_3)$, gelbes, blumenartig riechendes Öl, K_{756}. 281°, Pikrat, F. 130—134°, Pt-Salz, F. 169—170° (zers.), Au-Salz, F. 130—132° (zers.). Analog bildet sich das *1.3-Äthoxypropylisochinolin*, $C_{12}H_{12}N(OC_2H_5)$, farblose Fl., K_{758}. 287°, aus HCl-Lsg. durch W. fällbar (wie Methoxylderivat), Pikrat, F. 130°, Pt-Salz, F. 178—182° (zers.). *1.3-Phenoxypropylisochinolin*, $C_{12}H_{12}N(OC_6H_5)$ (2 g $C_{12}H_{12}NCl$, 0,7 g Na und 16 g C_6H_5OH eine Stunde auf 145° erhitzen), gelbe Fl., Pikrat, F. 96—98°. — 5. Reduktion des 1.3-Chlorpropylisochinolins. 8 g Chlorbase werden mit 4 g rotem, amorphem P und 50 g HJ (K. 127°) 3 Stdn. auf 160—170° erhitzt (Rohr); aus dem mit KOH übersättigten und mit Ä. extrahierten Reaktionsprod. gewinnt man nach Verdunsten des Ä. *3-Propylisochinolin* (III.) als angenehm riechendes Öl, K_{760}. 271°, D^{24}. 1,01561; Pt-Salz zers. sich bei 189°, Au-Salz, F. 118°, Pikrat, F. 161°.

I.	II.	III.
$C_6H_4 < {C(CN) : C.C_3H_7 \atop CN — \dot{O}C_2H_5}$	$C_6H_4 < {C(CN) : C.C_3H_7 \atop CO — \dot{N}H}$	$C_6H_4 < {CH : C.C_3H_7 \atop CH : \dot{N}}$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2391—98. 26/10. [13/10.] Berlin. I. Chem. Univ.-Labor.)

v. Soden.

Analytische Chemie.

Charles F. Mabery u. **Otis T. Klooz**, *Zusammensetzung amerikanischer Kaoline.* Zum Vergleiche teilt Vf. zunächst Analysen von zwei von der Berliner Porzellanmanufaktur benutzten Kaolinsorten (I. u. II.), sowie eine solche von Berliner Bisquitporzellan mit (III.).

	I.	II.	III.
Gebundenes Wasser	6,00	7,65	—
SiO_2	72,16	65,70	68,24
Al_2O_3	20,05	24,49	29,16
Fe_2O_3	0,10	1,03	0,10
CaO	1,14	0,60	1,18
MgO	0,02	0,26	0,12
Na_2O	0,12	0,23	0,17
K_2O	0,41	0,03	0,17
Freie SiO_2	49,84	44,93	57,50

Zusammensetzung amerikanischer Kaoline.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Gebundenes Wasser	11,23	4,15	3,98	5,52	2,00	6,55
SiO_2	47,60	82,64	84,24	75,06	89,16	71,46
Al_2O_3	37,38	12,41	11,50	18,32	5,77	21,02
Fe_2O_3	1,66	0,05	0,08	0,08	0,07	0,08
CaO	1,50	0,11	0,52	0,80	0,70	0,54
MgO	—	—	0,02	0,14	0,12	0,14
Na_2O	0,22	0,08	Spur	—	1,29	0,33
K_2O	0,34	0,53	0,42	0,25	1,31	0,36
Freie SiO_2	17,10	69,45	69,93	59,71	80,30	53,13

I. Maryland-Kaolin; II. Missouri-Kaolin; III. Kaolin von Black Rock, Arkansas; IV. Kaolin von Milton Hollow, Middleessex Co. NJ.; V. Kaolin aus Washington; VI. Kaolin von Hockessen, Delaware.

	VII.	VIII.	IX.	X	XI.	XII.
Gebundenes Wasser	15,09	11,20	13,35	12,95	14,34	13,00
SiO_2	44,23	48,16	43,30	47,42	44,34	46,00
Al_2O_3	40,56	37,24	42,45	38,42	38,09	40,00
Fe_2O_3	0,07	1,16	0,09	0,08	0,15	0,33
CaO	0,13	2,00	0,34	0,70	0,96	0,33
MgO	0,10	0,29	0,10	0,12	0,10	0,33
K_2O	0,10	0,25	0,44	0,30	1,00	—
Na_2O	0,15	0,08	0,08	0,12	0,79	—
Freie SiO_2	2,41	1,85	3,55	4,79	1,33	—

VII. Indiana-Kaolin; VIII. Northampton Co, Pa.; IX. Papierthon von South Amboy, N. Y.; X. Gewaschener Chinaclay von New-Castle, Del.; XI. Thon von Woodbridge, N. J.; XII. Typischer englischer Kaolin. — Die erste Serie (I. bis VI.) erweist sich als sehr reich an SiO_2; dem Kaolin der Berliner Manufaktur kommt die Probe VI. am nächsten. Bei der zweiten Serie fällt der aufserordentlich geringe Gehalt an freier SiO_2 auf. Vff. glauben, dafs sich nur durch peinlichste Auswahl der Materialien die amerikanische Porzellanfabrikation entwickeln würde. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 909—14. Oktbr. [22/7.] Case School of Applied Science.) Hefelm.

A. E. Robinson und **Charles F. Mabery**, *Zusammensetzung einiger Mineralwässer in Nordwest-Pennsylvanien.* 1. *Quelle von Conneautville.* Flachquelle. D^{20}. 1,0002; Rückstand pro Liter 98,3 mg.

	Gramme in 1 l		Gramme in 1 l
K_2CO_3	0,014 77	$MgCl_2$	0,003 06
Li_2CO_3	0,000 03	$FeCO_3$	0,011 14
NaCl	0,013 87	SiO_2	0,003 49
$CaO(CO_2)_2$	0,043 18	H_2S	Spur
$CaSO_4$	0,019 36		

Es liegt also ein schwach Li- u. stark Fe-haltiges Wasser vor. 2. *Bitterwasser von Conneautville.* Tiefquelle. D^{15}. 1,205. Rückstand 30 536 Tle. in 100 000 Tln.

	Teile in 100 000 Teilen		Teile in 100 000 Teilen
KCl	755,6	$CaCl_2$	11 880,0
LiCl	80,3	$CaSO_4$	11,1
NH_4Cl	216,6	$FeCO_3$	163,5
NaCl	14 430,0	$AlCl_3$	31,1
KBr	245,7	SiO_2	4,6
KJ	2,96	H_2S	0,05
$MgCl_2$	3096,0		

Rb und Cs waren in 45 l des Wassers nicht nachzuweisen. Das Mineralwasser zeichnet sich durch seinen hohen Gehalt an Li, Bromiden, Jodiden und Fe aus und dürfte sowohl bei Rheumatismus, wie bei Nervenleiden wichtige Dienste leisten. (J. Amer. Chem. Soc. **18**. 915—18. Oktober. [26/7.] Case School of Applied Science.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

Albert Seelig, *Nachtrag zu: „Eine Methode zum Nachweis lokaler Zuckerausscheidung in den Organen, speziell in der Niere“.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs seine Methode des Zuckernachweises in den Organen (S. 200) nicht einwurfsfrei ist, da die mit Phenylhydrazin erhaltenen Krystalle auch Phenylhydrazinformalinkrystalle sein können. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 158—60. 22/10. Königsberg i. Pr. Med. Universitätspoliklinik.) SIEGFRIED.

H. Amsel, *Zur Untersuchung von Chromgelb uud Chromrot.* Chromgelb, $PbCrO_4$, und Chromrot, $PbCrO_4.Pb(OH)_2$, werden im Handel in erster Linie mit Schwerspat, Gips, Kreide, Witherit, in zweiter Linie mit $PbSO_4$ versetzt. Vf. fand in besonders farbenprächtigen, hellen Nuancen bis zu 65% $PbSO_4$. Nach Angabe der Fabrikanten sind diese Farben in gleicher Schönheit ohne $PbSO_4$-Zusatz nicht zu erzielen. In der That existieren nach HABICHT zwei Doppelverbb., $PbCrO_4.PbSO_4$ und $PbCrO_4.2PbSO_4$, beide erhalten durch Fällen einer die berechnete Menge H_2SO_4 haltende $K_2Cr_2O_7$-Lsg. mit Pb-Lsg.; erstere quillt in feuchtem Zustand auf, letztere nicht. Die zweite zeigt nach dem Trocknen eine feurige, fast schwefelgelbe Farbe von feurigem Bruch. Zur Unters. derartiger, neben $PbSO_4$ auch Gips, Kreide, Schwerspat etc. haltigen Gemenge empfiehlt G. C. WITTSTEIN, durch Kochen mit Sodalösung die Chromate, Gips und $PbSO_4$ in Carbonate überzuführen, diese in Essigs. zu l., von ungel. $BaSO_4$ abzufiltrieren und im Filtrat Pb, Ba, Ca nach bekannten Verff. zu trennen. Vf. zeigt durch Analyse eines Gemisches von gewogenen Mengen $PbCrO_4$; $PbSO_4$; $BaSO_4$; Gips und Kreide, daſs die Umwandlung der Chromate und Sulfate durch Kochen mit Sodalsg. nicht quantitativ verläuft und deshalb zu ganz falschen Resultaten führt.

Vf. analysiert nach folgendem: 0,5 g Substanz werden im Becherglas mit 10 bis 15 ccm 10%ig. KOH-Lsg. geschüttelt, dann nach Zugabe von 10 ccm W. 5—10 Min. auf freiem Feuer gekocht. Hierdurch gehen sämtliche Pb-Verbb., sowie $CaSO_4$ in Lsg., während $BaSO_4$ u. $CaCO_3$ ungel. bleiben. Die Fl. wird, ohne filtriert zu sein, direkt mit konz. HCl oder HNO_3 bis zu stark saurer Rk. versetzt, aufgekocht, heiſs filtriert und der Rückstand mit h. W. völlig ausgewaschen. Es hinterbleibt auf dem Filter $BaSO_4$. Aus dem Filtrat werden durch Na_2CO_3 Ca u. Pb gefällt. Vor dem Abfiltrieren wird die Fl., um eine völlige Oxydation des Cr zu sichern, mit Br-W. auf dem Wasserbade erhitzt. Die nun abfiltrierte Fl. wird zur gänzlichen Entfernung des Br mit HCl zur Trockne verdampft; der Rückstand in etwa 30 ccm W. gelöst,

zur Reduktion der CrO_3 mit 5 ccm A. und einigen Tropfen HCl bis zur Entfernung des A. erhitzt und aus der Lsg. nach entsprechender Verdünnung mit W. $Cr(OH)_3$ durch NH_3 gefällt. Im Filtrat wird H_2SO_4 gefällt. Fügt man zu der lebhaft sd. salzsauren Fl. die erforderliche Menge $BaCl_2$ als 5%ig. Lsg. tropfenweise zu, so kann nach dem Vf. $BaSO_4$ sofort abfiltriert werden. Pb, Ca u. event. Zn werden in bekannter Weise bestimmt. Ist kein Zn vorhanden, so setzt Vf. anfangs gleich so viel Br zu, daſs alles $PbCO_3$ zu PbO_2 oxydiert wird, und löst mit HNO_3 das $CaCO_3$ aus dem Nd. In dieser Weise ausgeführte Analyse von Gemischen aus gewogenen Mengen $PbCrO_4$; $BaSO_4$ etc. gaben gute Resultate, wie z. B.:

	Angewandt. Prozente	Gefunden Prozente	Gefunden Prozente
$BaSO_4$	20	19,79	19,91
$PbCrO_4$	20	20,16	19,70
$PbSO_4$	20	20,13	19,91
$CaSO_4$	15,82	16,33	16,32
$CaCO_3$	20	20,16	20,19
H_2O (im Gips)	4,18	3,89	3,89
		100,45	99,92

Um die Mängel der Wittstein'schen Methode zu illustrieren, mögen aus den zahlreichen Beleganalysen des Vf.'s folgende von Chromrot angeführt sein:

	Unlösliches ($BaSO_4$)	$PbSO_4$	Basisches Pb-Chromat	$Pb(OH)_2$
Wittstein	43,7%	5,95%	18,21%	29,18%
Amsel	0	6,1 „	95,1 „	0

Für die Praxis genügt nach Vf. der qualitative Nachweis, daſs Schwerspat, Gips, Kreide ($PbSO_4$) nicht vorhanden sind, um das Präparat als technisch rein zu bezeichnen. (Z. Angew. Ch. **1896**. 614—18. 15/8. Unters.-Amt des Deutschen Maler-Bundes. Kiel.) Schmitz-Dumont.

B. Laquer, *Über die Krüger-Wulff'sche Methode der Alloxurkörperbestimmung.* Vf. weist auf die groſsen Differenzen hin, die von verschiedenen Analytikern bezüglich der Menge des Alloxurkörper-N im Harn gefunden wurden. Vf. selbst fand bei Gesunden im Durchschnitt von 104 Best. 0,44—0,46, welche Zahlen aber auch bis 1,07 g hinaufgingen. Die groſsen Zahlen standen in einem gewissen Parallelismus zur Gesamt-N-Ausscheidung; auf letztere führte Vf. bei seinen Versuchspersonen die starke Erhöhung des Alloxurkörper-N zurück. Von anderer Seite wurde bereits vielfach hervorgehoben, daſs die von Krüger u. Wulff angegebenen Mengen von Disulfit und $CuSO_4$-Lsg. zur quantitativen Ausfällung des Nd. nicht ausreichten, besonders war dies beim Harne von Nephritikern u. solchen Gesunden der Fall, die reichlich Fleisch genossen. Ein anderes Bedenken ist von Zülzer gegen das Verf. geäuſsert worden, welcher fand, daſs der mit Kochsalz u. Essigs. enteiweiſste Harn ganz paradoxe Zahlen liefert. Der Salzgehalt des Urins ist also von Einfluſs auf die quantitativen Resultate. Weintraud beobachtete, daſs die Zufuhr von Lysidin zu hohe Werte für den Alloxurkörper-N hervorrief, weil etwas Lysidin-N in den Nd. überging.

Bei seinen Verss. über die Beeinflussung der Alloxurkörper durch aus Milch dargestellte Caseïnsalze hatte dem Vf. das Krüger-Wulff'sche Verf. gleichfalls widersprechende Ergebnisse geliefert, indem der ŪN - Komponent der Alloxursumme

ŪN + BN gröfser war, als die Summe selbst. Vf. teilt diese Zahlen mit. Schon in der Bildung des $CuSO_4$-Nd. zeigte sich eine früher nicht beobachtete Unregelmäfsigkeit insofern, als derselbe nicht sofort erfolgte, sondern ganz allmählich und klumpig. Vf. verhält sich daher der erwähnten Methode gegenüber sehr skeptisch u. betont zudem, dafs in der Gröfse der Ausscheidungen der Alloxurkörper im Harn noch keineswegs ein Mafsstab für die Gröfse der Bildung der Alloxurkörper im Organismus oder gar des Zerfalles des Kerneiweifses erblickt werden könne. Von diesen Ausführungen bleiben die quantitativen Unterss. über Beeinflussung der Harns. unter verschiedenen pathologischen und physiologischen Verhältnissen mit der SALKOWSKI-LUDWIG'schen Methode unberührt. (Centr.-Bl. f. innere Med. 17. 1129—33. Wiesbaden.) PROSKAUER.

A. Forster, *Zur einheitlichen Begutachtung von geröstetem Kaffee.* Vf. berichtet über Art und Zweck der mit gebranntem Kaffee vorgenommenen Manipulationen. In der Behandlung des Kaffees vor, bei und nach dem Brennen sind alle Manipulationen zuzulassen, durch welche eine Veredelung des Röstgutes erreicht wird, ohne dafs mit derselben überschiefsende Nachteile anderer Art verbunden sind. Bei ganzbohnigem Kaffee kommen folgende Prozeduren zur Anwendung: 1. Zusatz fremder Riechstoffe. Dem zu röstenden Kaffee werden Zwiebeln, Kakao, nach dem Rösten Vanille zugesetzt. Da hierbei eine gesundheitsschädliche Wirkung ausgeschlossen, so ist über diese Zusätze nur der Geschmack des Konsumenten zuständiger Richter. — 2. Behandeln des Rohkaffees mit Alkalien zur Entfernung gewisser Bitterstoffe vor dem Rösten. Durch diesen Prozefs werden die wasserlöslichen Stoffe des Kaffees teilweise mit extrahiert. Ehe mit TRILLICH derselbe als zulässig erachtet werden darf, sobald die zugesetzten Stoffe wieder entfernt werden, ist experimentell festzustellen, ob damit wirklich eine Verbesserung oder eine Verminderung des Wertes des Kaffees, namentlich an tonischen Bestandteilen, bewirkt wird. Bis zur Entscheidung dieser Frage mufs dieser Prozefs beanstandet werden. — 3. Zusatz von Stoffen zwecks Konservierung des Aromas. Bis jetzt steht fest, dafs ein Caramelüberzug das Aroma des Kaffees auf lange Zeit erhalten kann. STUTZER behauptet nach seinen Unterss. die gleiche Wirkung für Kaffeeschalenextrakt (Patentschrift 71 373). In der Münchener Sachverständigensitzung wurde dies Verf. für zulässig erklärt. Zu vorliegendem Zweck finden Eiweifs, Dextrin, Gelatine ebenfalls Verwendung; doch mufs dies noch experimentell geprüft werden. Kaffees, mit wss. Auszügen von Feigen und anderen Surrogaten imprägniert, sind als Surrogate zu beurteilen. — 4. *Zusatz von Stoffen, die das äufsere Ansehen der gebrannten Bohnen verschönern sollen.* Das von BIBRA empfohlene 10—12 Minuten lange Einlegen des Kaffees in W. vor dem Rösten ist nicht zu beanstanden, weil das W. beim Rösten völlig verdampft und nicht als beschwerender Körper zurückbleibt. Im Publikum ist vielfach die irrige Meinung verbreitet, ein glänzender, gerösteter Kaffee sei von besonderer Güte; es wird jedoch die Qualität verschlechtert, wenn bis zum Austritt des Fettes aus den Poren, welches den Glanz hervorruft, geröstet wird. Das Aroma des Kaffees wird bei so weit getriebener Röstung durch Oxydation teilweise zerstört. Zur künstlichen Erzeugung des vom Publikum gewünschten Glanzes wird der Kaffee mit Mineral- oder Pflanzenölen, sowie mit Glycerin behandelt. Nach SAURENHAUS (Kaffeekommissionssitzung, München 1895) werden auf 50 kg Kaffee $^1/_4$—$^1/_2$ l Paraffinöl; nach TRILLICH 20 g Pflanzenöl zum Glänzen gebraucht. Eine Erhaltung des Aromas hierdurch, infolge Verschliefsen der Poren an den Bohnen, wird zwar behauptet, ist indessen nicht erwiesen. — 5. Zusatz von Beschwerungsmitteln. Am beliebtesten hierfür ist W., das rein oder als Lsg. verschiedener Stoffe während oder nach dem Rösten aufgespritzt wird. Auch durch Lagern in feuchten Räumen wird dem Kaffee W. inkorporiert. Nach Verss. von GRAF zieht gebrannter Kaffee beim Lagern über

12% W. an. In Belgien sind 5%, in der Schweiz nur 3% W. als Maximum für marktfähigen Kaffee zulässig; Vf. schlägt 6% vor. Eine betrügerische Beschwerung mit Caramel ist anzunehmen, wenn der abwaschbare Überzug an normal gebranntem Kaffee >3% beträgt. — 6. Zusatz von Röstprodd. des Kaffees. Aus den kondensierten Röstprodd. scheint eine Substanz gewinnbar, welche, dem Kaffee zugesetzt, wirklich dessen Qualität verbessert. Sobald dies erwiesen, ist der Verkauf eines mit besagtem Prod. angereicherten Kaffees zulässig. — 7. Zusatz künstlicher Bohnen und von Nufsbohnenkaffee ist als Benachteiligung der Konsumenten unstatthaft. — 8. Zusatz fremder Stoffe zu gemahlenem Kaffee. Vf. tritt für ausgedehnten Deklarationszwang im Handel von mit fremden Stoffen versetzten oder irgendwelchen Manipulationen unterworfenen gemahlenem Kaffee ein. Im Kleinhandel soll der Verkauf ebenfalls nur in Originalpacketen mit ausführlicher Deklaration gestattet sein. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 338—42. Okt. [8/1.*] Plauen i. V.) SCHMITZ-DUMONT.

Technische Chemie.

Martin, *Das Imprägnieren von Grubenhölzern.* Vf. weist auf die Wichtigkeit einer Sicherung der in Bergwerken verwandten Hölzer gegen Fäulnis und Feuersgefahr durch Imprägnieren. In den NIDDRIE-Kohlengruben werden die Hölzer nach HENRY AITKEN durch Kochen mit einer Lsg. von Kochsalz und $MgCl_2$ imprägniert. Das Holz mufs frei von Rinde, gut ausgewittert und vollkommen trocken sein. Die Salzlsg. enthält NaCl und $MgCl_2$ im Verhältnis 1 : 7 (die Konzentration ist nicht angegeben). Stämme von 6 Zoll Durchmesser müssen zwei Tage, solche von 4 Zoll einen Tag in der Fl. gekocht werden, ehe sie sich völlig imprägnieren. Pitchpine- u. Erlenholz müssen länger gekocht werden, als weiche Hölzer. Nach der Kochung werden die Hölzer in aufrechter Stellung an der Luft getrocknet u. erlangen hierbei in wenigen Tagen ihre ursprüngliche Festigkeit zurück. Gegen Fäulnis erwiesen sich die so behandelten Hölzer sehr widerstandsfähig; das Verhalten derselben gegen Feuer ist noch nicht erprobt worden. (Eng. and Min. J. **1896**. Januar; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **55**. 359—60.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Hudec, *Abscheidung des Ammoniaks aus den Dämpfen der Säfte bei der Verdampfstation der Zuckerfabriken.* (Böhm. Zeitschr. f. Zucker-Ind. **20**. 712—17. — C. **96**. I. 980). HAEFCKE.

Karl Fredrik Kastengren, *Verfahren zur Reinigung von Melasse.* Die mit Alkali- oder Calciumsulfit und eventuell mit schwefliger S. im Überschufs versetzte Melasse wird unter Druck gekocht. Der Überschufs an schwefliger S. kann natürlich einige Zeit vor dem Kochen zugesetzt werden, und der nach beendigtem Kochen eventuell in der Lsg. vorhandene Kalk kann durch Sättigung mit CO_2 entfernt werden. (Ill. österr.-ung. Patentblatt; Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. **20**. 729. Stockholm.) HAEFCKE.

O. Casteels, *Die Alkalität der Zuckersäfte.* Der auf den Sirupen befindliche Schaum rührt von einer Gärung her, welche durch die infolge unregelmäfsiger Arbeit eingetretene ungenügende Saftalkalität verursacht wird. Die Quelle der letzteren ist NH_3, welches bei der Verdampfung, ja bereits bei der Läuterung entweicht; der Verlust ist bedeutender, falls zur Diffusion Ammoniakwasser aus dem Tripleeffekt benutzt wurde. Vf. fand, dafs wenn Rosolsäure eine Alkalität von 0,2 zeigte, Phenolphtaleïn nur eine solche von 0,1 anzeigte; er empfiehlt, wenn die Säfte eine starke Ammoniakalkalität zeigen, bei Ggw. von Phenolphtaleïn zu titrieren und die Säfte nach der zweiten Saturation aufzukochen, damit das NH_3 und die flüchtigen schwachen

SS. auf die Alkalitätsbestimmung keinen Einflufs haben. Mit Hilfe der von Pellet empfohlenen mit Lackmus getränkten Papierstreifen fand Vf. eine beträchtlich höhere Alkalität als mittels Phenolphtaleïn. Es ist nicht in jeder Fabrik nötig, Phenolphtaleïn als Indikator anzuwenden, da die Säfte nicht allenthalben gleichen Charakters sind; jedoch dürften Vergleichsversuche behufs Feststellung des Indikators immer angezeigt sein. (Sucr. ind. **1895**; Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. **20**. 773.) Haefcke.

Herzfeld, *Über Kieselguhr als Filtermaterial.* Vf. prüfte 12 Kieselguhrproben von den Hannoverschen Kieselguhrwerken in Uelzen. Je 20 g Substanz wurden mit 200 ccm einer 0,15%ig. Kalilsg. im Kolben mit Rückflufskühler 1 Stunde auf dem Wasserbade bei 85° erhitzt und nach dem schnellen Abkühlen filtriert. In einer tabellarischen Zusammenstellung finden sich Angaben über Farbe der Filtrate, Alkalität in proz. CaO, Art des bei Säurezusatz entstehenden Nd. und Bemerkungen über den Gang der Filtration. Alle Proben besassen mehr oder minder die Fähigkeit, die Alkalität der Säfte durch Bildung von Alkalisilikat zu verringern, nur bei wenigen war diese Eigenschaft so wenig ausgeprägt, dafs sie ohne Bedenken für die Filtration alk. Säfte benutzt werden können. Nur wenige gaben farblose Filtrate bei genügend rascher Filtration. Empfehlenswert war von den 12 Proben nur 1, welche farblose Filtrate gab, die Alkalität von 0,15 allerdings auf 0,0005 verringerte und die Fl. schnell hindurchlaufen liefs. Vf. mahnt zur Vorsicht bei der Auswahl des Kieselguhrs für die Filtration. (Z. Rüben-Zuck.-Ind. **1896**. 744—46. Berlin. Lab. d. Ver. f. Rüb.-Zucker-Ind.) Haefcke.

V. Hölbling, *Über die Fabrikation von Weinsäure.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der verschiedenen von ihm selbst in seiner zehnjährigen Praxis angewendeten oder geprüften Fabrikationsmethoden zur Darst. von Rechtsweins. Als Rohmaterial für die Weinsäurefabrikation dienen die Abfallprodd. der Weinbereitung, nämlich der Weinstein, der meist gröfsere oder geringere Mengen von weinsaurem Kalk enthält, und die bei der Gärung entstehende Weinhefe. Letztere wird als sogen. feuchte, geprefste u. als getrocknete Weinhefe für die Fabrikation nutzbar gemacht. Die Fabrikation aus sämtlichen Rohmaterialien zerfällt in zwei Hauptabschnitte, in die Darst. von weinsaurem Kalk u. in die Umwandlung des letzteren in fertige Weins. Beide Teile erfahren in der Arbeit eine eingehende Besprechung. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien. **1896**. Sep. v. Vf. Wien.) Haefcke.

Antonio Fonseca, *Beitrag zum Studium des Einflusses, welchen die Acidität der Moste auf die alkoholische Gärung ausübt.* Zu verschiedenen Proben des gleichen Weines werden wechselnde Mengen von Weins. und Citronens. gesetzt u. der Verlauf der Gärung dieser Proben durch Wägung derselben verfolgt. In den ersten Tagen wird die Gärung durch den Säurezusatz wenig beeinflufst. Später wird die Fermentation lebhafter gemacht durch Zusatz von $1\frac{1}{2}$‰ an Weins., nicht aber durch höhere Zusätze. Ähnlich wie $1\frac{1}{2}$‰ an Weins. wirken $1\frac{1}{2}$‰ an Citronens., höhere Zusätze dieser S. wirken noch besser, 6‰ aber wirken bereits hemmend. Bei Nacht ist die Gärung lebhafter als bei Tage. Die Lebhaftigkeit der Gärung steigt bis zum vierten Tage, nimmt am fünften ab, um am sechsten noch einmal zuzunehmen. Vf. schreibt diese Erscheinung dem Absterben eines Gärungserregers und dem Aufkommen eines zweiten zu. Am meisten Zucker wird im ganzen vergoren bei Zusatz von $1\frac{1}{2}$‰ Weins. Höhere Zusätze schaden. Bei Verwendung von Citronens. werden hierbei die besten Resultate bei Zusatz bei $4\frac{1}{2}$‰ erzielt. Die Gesamtsäure des vergorenen Weines wächst nicht entsprechend dem Zusatz; es wird vielmehr etwa die Hälfte des letzteren verbraucht und zum Verschwinden gebracht. (Staz. sperim. agric. ital. **29**. 588—604. [15/5.].) Fromm.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von aromatischen Amidoammoniumbasen.* Durch Reduktion der aromatischen Nitroammoniumbasen gelangt man zu Amidoammoniumbasen, die als Komponenten für Azofarbstoffe wertvoll sind. Die als Ausgangsprodukte dienenden Nitroammoniumbasen, bezw. deren Salze können auf verschiedene Weise dargestellt werden, entweder durch Alkylieren von aromatischen Nitrobasen oder durch Nitrieren von Ammoniumbasen der Benzolreihe. Die Reduktion der Nitroammoniumbasen zu den Amidoammoniumbasen, die sowohl in saurer als auch alkalischer Lsg. beständig sind, kann mit den üblichen Reduktionsmitteln ausgeführt werden, und zwar sowohl in saurer als auch alkalischer Lsg.; sehr günstige Resultate erhält man z. B. mit Zink und Salzs., Zinkstaub allein, Natriumamalgam, Bisulfit oder Schwefligs. Dargestellt wurden auf diese Weise die Salze der Basen: m-Amidophenyltrimethylammonium, m-Amidophenyldimethyläthylammonium, m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium, p-Amido-benzyltrimethylammonium, p-Amido-benzyltriäthylammonium. (Pbl. **17**. 624. DRP. 87997. 28/2. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Amidoammoniumbasen.* Die als Azofarbstoffkomponenten wertvollen Amidoammoniumbasen werden nach vorliegendem Verf. in der Weise hergestellt, dafs man ausgeht von Derivaten aromatischer Diamine, in denen eine Amidogruppe so umgewandelt ist, dafs sie keine basischen Eigenschaften mehr bedingt, indem man also Monoacidylderivate, Monoalkylidenderivate oder Monoazoderivate der Diamine der Alkylierung unterwirft und die entstehenden Derivate in bekannter Weise spaltet. (Patentbl. **17**. 696. DRP. 88557. 1/6. 95.)

E. Froehlich, Pabianice, *Darstellung von Doppelverbindungen des Chlorjods mit Diazokörpern.* Bei der Einw. von Chlorjod oder Chlorjodsalzs. auf Diazokörper entstehen eigentümliche, meist gelb gefärbte, krystallinische Doppelverbb., die als pharmazeutische Prodd. Verwendung finden sollen. Ihre leichte Jodabgabe sowohl, wie ihre Umwandlung in therapeutisch wirksame Phenole vermittels des in den Wundsekreten enthaltenen W. lassen sie dafür besonders geeignet erscheinen. Ein weiterer Vorzug besteht in ihrer vollkommenen Geruchlosigkeit.

Aus Diazotoluolchlorid z. B. erhält man nach diesem Verf. einen in trockenem Zustande sehr beständigen Körper, welcher bei 110° unter Zers. schmilzt. Die explosiven Eigenschaften des Diazotoluols hat er völlig verloren. Aus A. krystallisiert er in schönen, goldgelben Nadeln. Längere Zeit mit k. W. in Berührung, verwandelt er sich unter teilweiser Jodabspaltung in Kresol u. Jodkresol. Die gleiche Umsetzung tritt beim Kochen momentan ein. Mit Ausnahme der in bräunlich-gelben Blättern krystallisierenden Chlorjoddoppelverb. der o-Diazobenzoësäure bilden alle anderen bis jetzt nach diesem Verf. dargestellten Chlorjoddiazochloride hellgelbe, fein krystallin. Pulver. (Patentbl. **17**. 609. DRP. 87970. 2/7. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Diamidoazoverbindungen.* Wird die Amidogruppe der p-Amidoazokörper durch einen Säurerest oder durch Benzyliden substituiert, so tritt bei der Nitrierung die Nitrogruppe in den anderen aromatischen Kern in p-Stellung zur Azogruppe, und man erhält bei der Reduktion und Spaltung dieser Nitroverbb. dann die p-p-Diamidoazokörper. Das bei diesem Verf. erhaltene Nitro-p-acetamidoazobenzol schm. bei 235°, das Acetdiamidoazobenzol bei 167°, das p-p-Diamidoazobenzol ist identisch mit dem von Nietzki (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 345) beschriebenen. Nach diesem Verf. wurde ferner das Diamidoazotoluol dargestellt, welches bei 100° schm. u. im übrigen folgende Eigenschaften besitzt: Ll. in verdünnten SS., A. und Bzl., aus letzterem in orangeroten Blättchen krystallisierend. In h. W. zll. und daraus gut krystallisiert zu erhalten. Aus saurer Lsg. scheidet es sich auf Zusatz von Alkalien bei nicht zu grofser Verdünnung als eine schmierige, nur langsam krystallisierende Substanz aus. (Patentbl. **17**. 624. DRP. 88013. 9/5. 95.)

R. Willstätter, München, *Darstellung von Pseudotropin aus Tropin.* Das Tropin wird mit Alkalien bei höherer Temperatur behandelt, u. zwar am besten mit

einer konz. amylalkoh. Lsg. von Natriumamylat. Zu diesem Verf. gelangte Erfinder durch die Erkenntnis, dafs das Pseudotropin, welches von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2336) als basisches Spaltungsprod. des unter den Nebenalkaloiden des Cocaïns in geringer Menge vorkommenden Tropacocaïns ($C_{15}H_{19}NO_2$) entdeckt wurde, durch gemäfsigte Oxydation mittels Chroms. dasselbe Keton ($C_8H_{13}NO$) liefert, wie das Tropin, dafs also im Tropin u. Pseudotropin das alkoh. Hydroxyl sich an demselben Kohlenstoffatom befindet, die Isomerie beider folglich keine Stellungsisomerie ist, wie LIEBERMANN annahm (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 927), sondern eine geometrische Isomerie (Cis-trans-Isomerie). Das Pseudotropin soll in Form seiner Tropeïne, namentlich als Benzoyl-pseudotropeïn, zu pharmazeut. Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. **17**. 661. DRP. 88 270. 15/3. 96.)

J. D. **Riedel**, Berlin, *Darstellung von Cocaïnaluminiumcitrat.* In welchen Mengenverhältnissen auch eine Lsg. von citronensaurer Thonerde mit Cocaïn oder citronensaurem Cocaïn zusammengebracht wird, stets bildet sich eine aus 3 Mol. citronensaurer Thonerde und 1 Mol. Cocaïn bestehende Verb., welche sich bei entsprechender Konzentration als faserig krystallinischer Nd. abscheidet. Der neue Körper ist luftbeständig, in k. W. schwer, in h. W. leichter l. und in A. u. Ä. unl., schmeckt schwach bitter, wirkt zunächst adstringierend und dann anästhesierend; er soll als Arzneimittel Verwendung finden. (Patentbl. **17**. 625. DRP. 88 436. 8/12. 95.)

C. **Cario**, Magdeburg, *Apparat zur Ausführung von Gasanalysen.* Der Apparat besteht aus einer pneumatischen Wanne, die eine chemisch wirkende Absorptionsfl. über Quecksilber enthält, unter dem mittels eines Mefsgefäfses in bestimmten Zwischenräumen Gasproben geschöpft und emporgelassen werden. Diese Probemengen geben in der chemischen Fl. den zu bestimmenden Gasbestandteil ab, während die Gasreste der einzelnen Proben in einer Bürette gesammelt und ihrem Gesamtvolum nach gemessen werden. Aus dieser Messung wird der Durchschnittsgehalt der entnommenen Probenreihe unmittelbar erhalten. (Patentbl. **17**. 668. DRP. 88 033. 9/7. 95.)

W. **Nägeli**, Mombach-Mainz, *Sterilisierung und Konservierung von Nahrungsmitteln.* Die Nahrungsmittel werden zunächst in bekannter Weise unter Zusatz geeigneter SS. durch Erhitzen steril gemacht. Alsdann wird das zur Abstumpfung der SS. nötige Quantum einer Base oder eines Salzes so in das Sterilisiergefäfs eingebracht, bezw. mit den Nahrungsmitteln vermischt, dafs eine Reinfizierung der letzteren nicht stattfindet. Zu diesem Zwecke werden die betreffenden Abstumpfungsmittel zweckmäfsig am Stöpsel des Gefäfses befestigt, so dafs sie erst nach der Sterilisierung, beim Verschliefsen des Gefäfses, z. B. durch Umdrehen des letzteren, zur Lsg. und zur Wirkung gebracht werden. Dasselbe Verf. kann auch bei der Herstellung alkoholfreier, moussierender steriler Getränke benutzt werden. (Patentbl. **17**. 616. DRP. 88 116. 20/8. 95.)

A. **Liebrecht**, Wien, und F. **Röhmann**, Breslau, *Darstellung fester Silberverbindungen, deren wässerige Lösungen weder durch Eiweifs, noch durch Kochsalz gefällt werden.* In dem Verf. des Hauptpatentes kann die Lsg. des Caseïnalkalis durch eine solche von Alkalialbuminat ersetzt u. an Stelle der l. Silbersalzes benzoësaures oder salicylsaures Silber verwendet werden. Verbb. gleichen Charakters wie das im Hauptpatente beschriebene Caseïnsilber entstehen auch, wenn man die in W. unl. Silbereiweifsverbb. in den Alkalisalzen anorganischer oder organischer SS. löst u. die Lsgg. nach dem Verf. des Hauptpatentes entweder vorsichtig im Vakuum eindampft oder mit A. fällt. (Patentbl. **17**. 610. DRP. 88 121. 11/4. 95. — Zus.-Pat. zu 82 951. 6/5. 94.; vgl. C. **95**. II. 1023.)

F. **Fritzsche** & **Co.**, Hamburg, *Herstellung eines festen wasserlöslichen Antisepticums und Desinfektionsmittels.* o-Oxychinolin (2 Molekulargewichtsteile) wird in alkoh. Lsg. so lange (ca. 10—12 Stdn.) mit Kalium- oder Natriumpyrosulfat (1 Molekulargewichtsteil) gekocht, bis die chemische Umsetzung vollendet, d. h. die Masse frei von Oxychinolin und Pyrosulfat ist. Das so gewonnene Produkt wird in der Kälte vom Alkohol befreit, getrocknet, gepulvert und geprefst. Es löst sich in jedem Verhältnis in W. fast augenblicklich auf; die wss. Lsg. hat die bemerkenswerte Eigenschaft, Phenole (z. B. Kresol und Resorcin) zu lösen und in beliebigen Verdünnungen klar gelöst zu erhalten. Es läfst sich im Gegensatz zu einem schon

früher aus Oxychinolin und Schwefels. erhaltenen Prodd. leicht zu Pulver und Pastillen verarbeiten, ist geruchlos, reizlos, ungiftig und besitzt eine bedeutende bakterienvernichtende Kraft. Die Konstitution der neuen Verbindung ist noch unbekannt. (Patentbl. **17.** 640. DRP. 88520. 18/5. 95.)

C. Abel jr., *Verhütung der Kesselsteinbildung.* Das Verf. zur Verhütung der Kesselsteinbildung besteht in dem Zusatz von Phenol, Kresol oder Xylenol zum Speisew. Am zweckmäfsigsten verwendet man die im Grofsen dargestellten Kresolgemische, die genügend rein (unlösliche Beimengungen würden schädlich wirken) und zu einem mäfsigen Preis im Handel zu haben sind. (Patentbl. **17.** 625. DRP. 88435. 6/11. 95.)

F. Quincke, Stolberg, *Darstellung von Chlor aus Luft und Salzsäure.* Sucht man bei dem DEACON-Prozefs der Gewinnung von Chlor aus Salzs. und Luft die Ausbeute an Chlor durch Verwendung eines Überschusses an Luft zu erhöhen, so wird das Chlorgas stark verdünnt. Verwendet man an Stelle der Luft reinen Sauerstoff, so verläuft die Rk. so heftig, dafs die Oberfläche der Kontaktsubstanz zusammenbackt, und man schon im Anfang weniger als 50% vom gesamten Salzsäuregas umgesetzt erhält. Nach vorliegender Erfindung lassen sich diese Übelstände dadurch beseitigen, dafs man der Luft einen gewissen Zusatz von reinem Sauerstoff giebt. Man kann auf diese Weise eine nahezu vollständige Zersetzung der Salzsäure bei niederer Temperatur erzielen. (Patentbl. **17.** 620. DRP. 88002. 22/11. 95.)

W. Graff, Heidelberg, *Abscheidung des Natronhydrats aus einer Lösung von Kali- und Natronhydrat als Kaliumnatriumcarbonat.* Zu der das Kali- und Natronhydrat enthaltenden Lsg. wird so viel einer konz. Lsg. von kohlensaurem Kali zugesetzt, dafs das vorhandene Natronhydrat das Doppelsalz Kaliumnatriumcarbonat, $KNaCO_3$, bilden kann, dafs sich beim Eindampfen und nachherigen Erkalten abscheidet:

$$xKOH + NaOH + K_2CO_3 = (x + 1)KOH + KNaCO_3.$$

Dieses Verf. findet z. B. Verwendung bei der Verarbeitung von Schlempekohle oder Rübenasche auf Ätzkali und Kalilauge; die Lsg. von Schlempekohle oder Rübenasche wird mit Kalk ätzend gemacht, zur Abscheidung des schwefels. Kalis u. Chlorkaliums bis auf 50° B. eingedampft und hierauf in der angegebenen Weise von dem Natronhydrat befreit. (Patentbl. **17.** 620. DRP. 88003. 23/2. 96.)

S. Wallach & Co. u. E. Schweitzer, Mühlhausen i. E., *Entfernen von Mineralölflecken aus Geweben.* Die aus der Weberei herstammenden lästigen Mineralölflecke, welche wegen der Unverseifbarkeit der Mineralöle der Behandlung mit Laugen widerstehen und beim späteren Ausfärben und Appretieren hervortreten, werden dadurch beseitigt, dafs man der Seifenlauge im Bäuchkessel geringe Mengen Anilin oder Phenol zusetzt, welche lösend auf das Mineralöl wirken. (Patentbl. **17.** 695. DRP. 88432. 3/12. 95.)

F. Reisz, Thurdossin, *Erzeugung echter Färbungen auf der Faser durch Oxydation organischer Farbstoffe mit primären Amidogruppen.* Die Farbstoffe, z. B. Paraphenylenblau, Indophenin, werden nicht in unverändertem Zustande auf die vegetabilische oder animalische Faser gebracht, wobei unechte Färbungen entstehen würden, sondern zugleich durch Oxydation der Amidogruppen in widerstandsfähige Farbstoffe umgewandelt, welche bedeutend wertvoller sind. Die gebildeten neuen Farbstoffe sind dem Anilinschwarz verwandt; man färbt so mit Paraphenylenblau grau- bis schwarzblau, mit Paraphenylenviolett blau- bis schwarzviolett, mit Indophenin grau bis tiefschwarz, Phosphin chamois bis rotbraun, Phenylenbraun catechubraun bis schwarzbraun, Paraamidobenzolazo-α-naphtylamin rotbraun. Die Oxydation erfolgt durch die beim Anilinschwarz üblichen Mittel. Die Färbungen eignen sich besonders als Untergrund für Indigoblau. Von färbenden Verbindungen, welche sich zu diesen Oxydationsfärbungen eignen, werden u. a. aufgezählt: Amidoazokörper, z. B. Chrysoidin und Phenylenbraun; Amidooxyazokörper; Amidoazooxykörper; Imidazolamine; Thiazoamine; Amidokörper der Diphenylmethanreihe, z. B. Pyronin-orange; Amidokörper der Triphenylmethanreihe, z. B. Fuchsin; Induline, z. B. Paraphenylenblau, Indophenine, Indaminblau; amidierte Thiazine und Thiazone, z. B. LAUTH'sches Violett, Thionolin; amidierte Oxazine, z. B. Nilblau; Eurhodine, z. B. Neutralrot;

Amidokörper der Acridinreihe, z. B. Acridingelb, Phosphine. Als **Oxydationsmittel** werden u. a. angegeben: unlösliche Chromate oder Metallsuperoxyde, z. B. Mangansuperoxyd, Chlorate der Alkalien unter Zusatz von Salmiak oder Metallsalzen mit mehreren Oxydationsstufen, z. B. Kupfer, Vanadin. (Patentbl. **17**. 695. DRP. 88475. 23/10. 94.)

W. Boeddinghaus & Co., Elberfeld, *Herstellung von wasserdichten Geweben*. Die noch nicht versponnenen Fasern oder Garne oder Gewebe werden mit solchen Teerfarbstoffen gefärbt, welche von Cuprammon nicht zerstört werden, z. B. mit Diphenylorange, Benzoazurin, Chloramingelb oder Diamantschwarz, getrocknet und hierauf mit Cuprammon imprägniert, um sie wasserdicht zu machen. Auf diese Weise gelingt es, was bisher nicht gelungen war, beim Wasserdichtmachen mit Cuprammon den Geweben eine echte Färbung zu erteilen. (Pbl. **17**. 624. DRP. 87998. 22/2. 94.)

Amos & Co., Frankfurt a. M., *Wasserdichtmachen von Faserstoffen*. Man löst fett- oder ölsaure Thonerde (Aluminium-Oleat, -Stearat oder dergl.) entweder rein oder mit Fetten, Ölen, Harzen, Wachs gemischt zu 0,5—1% in Benzol, tränkt mit dieser Lsg. die Faser- oder Gewebestoffe und läfst das Benzol verdunsten. Das Verf. eignet sich besonders für wasserempfindliche Gewebestoffe, wie appretierte oder in bestimmter Weise gefärbte Stoffe u. Seidenstoffe. (Pbl. **17**. 624. DRP. 88012. 29/8. 95.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Wasserdichtmachen von Geweben, Fasern und Papier*. Gewebe oder Fasern oder Papier werden mit Leim- oder Gelatinelsg. getränkt und sodann der Einw. von gasförmigem oder gelöstem Formaldehyd ausgesetzt, wodurch der Leim oder die Gelatine in h. W. unl. wird und einen nicht rissigen, zusammenhängenden elastischen Überzug bildet. Die Prodd. des Verf. eignen sich z. B. als Ersatz des Guttaperchapapiers bei antiseptischen Verbänden. (Pbl. **17**. 624. DRP. 88114. 24/9. 93.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung violetter bis blauer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe*. Im Verf. des Haupt- u. I. Zusatzpatentes kann man den Dimethyl-p-amidobenzaldehyd ersetzen durch den o-Chlordimethyl-p-amidobenzaldehyd. Die mittels desselben entstehenden Farbstoffe besitzen eine wesentlich blaustichigere, bezw. grünstichere und reinere Nuance als die mit dem Dimethyl-p-amidobenzaldehyd selbst darstellbaren Prodd. (Patentbl. **17**. 697. DRP. 88338. 20/11. 95. — Zus.-Pat. zu 50782. 9/4. 89.; vgl. C. **90**. I. 951 u. I. Zus.-Pat. zu 73126; vgl. C. **94**. I. 887.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen*. In der Patentschrift werden einige weitere Ausführungsformen des Verf. des Hauptpatentes, welches auf der oxydativen Verkettung je zweier Moleküle eines einfachen, sich von Anilin etc. ableitenden Azofarbstoffes beruht, beschrieben. Dargestellt werden im wesentlichen Azofarbstoffe (bezw. Azoverbindungen) aus Anilin, o-Toluidin, o-Anisidin mit einer weiteren Anzahl von „zweiten Komponenten", sowie aus einigen weiteren Amidoverbindungen als ersten Komponenten. Das einzuhaltende Verf. zur Darst. dieser Oxydationsfarbstoffe schliefst sich unmittelbar an dasjenige des Hauptpatentes an. Die Farbstoffe besitzen, ebenso wie diejenigen des Hauptpatentes, alle Eigenschaften der Benzidinfarbstoffe und färben die ungebeizte Baumwolle in den mannigfachsten Nüancen. (Pbl. **17**. 628. DRP. 87976. 21/6. 95. — Zus.-Pat. zu 84893. 27/3. 95.; vgl. C. **96**. I. 1038.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines blauvioletten Farbstoffes aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin*. Einen vollkommen wasserlöslichen Farbstoff, welcher ungebeizte Wolle in angesäuertem Bade in lebhaften, violettblauen Tönen anfärbt, erhält man, wenn man α_1-α_4-Dinitronaphtalin mit Traubenzucker in alk. Lsg. in Ggw. von Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alk. Erden erhitzt. (Patentbl. **17**. 696. DRP. 88236. 23/11. 95.)

Schlufs der Redaktion: den 1. Dez. 1896.

Chemisches Central-Blatt.

1896 Band II. **Nr. 26.** **23. Dezember.**

Apparate.

O. Reitmair, *Ein neuer Exsikkatoraufsatz.* Um den Luftwechsel im Exsikkator zu ermöglichen bei gleichzeitiger Trocknung der von aufsen eindringenden Luft wird in den Exsikkatordeckel der App., Fig. 95, eingesetzt, nachdem die beiden birnenförmigen Teile desselben mit etwas konz. H_2SO_4 beschickt worden sind. Wie aus Fig. 95 ersichtlich, tritt bei Ausdehnung der Luft im Exsikkator dieselbe durch die S. in der linken Birne aus, während bei Zusammenziehung die Aufsenluft durch die S. in der rechten Birne in den Exsikkator eindringt. Dieser App. setzt dem Luftwechsel nicht den grofsen Widerstand des JULIUS'schen Glasperlenrohres entgegen und vermeidet das bei dem Mantelröhrenaufsatz von SCHRÖTTER oft eintretende Überspritzen der S. aus dem Aufsatz in den Exsikkator. (Z. ang. Ch. **1896**. 613. 15/10.)

SCHMITZ-DUMONT.

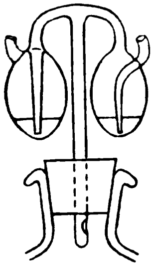


Fig. 95.

Fig. 96.

L. Paul, *Schmelz-, Destillations- und Sublimationsapparat.* Durch Anbringung eines seitlichen Griffes und eines Porzellanhelms, wie Fig. 96 zeigt, an dem bisher üblichen Porzellanbecher, der besonders in Färbelaboratorien für Schmelz- und Färbeversuchen diente, ist dieser Becher von manchen Übelständen befreit und vielen Zwecken dienlich gemacht. Der Griff ermöglicht ein bequemes Handhaben, selbst wenn der Becher hoch erhitzt. Durch Einspannen des Griffes in ein Stativ wird der Becher beim Erhitzen im Ölbad oder über freier Flamme in jeder Stellung vor dem Umfallen geschützt. Der Porzellanhelm wird mit Papier- oder Astbestdichtung und Klemmschrauben dem Becher aufgesetzt und ermöglicht durch seine verschiedenen

Tubulaturen sowohl Sublimation als Destillation des Becherinhaltes. Treibt die saugt man während einer Schmelze einen Gasstrom vermittels der Tubulaturen durch den Becher, so lassen sich entstehende leichtflüchtige Prodd. zur quantitativen Bestimmung leicht in vorgelegte App. überführen. Geliefert wird der App. in allen Gröfsen von der Sanitäts-Porzellan-Manufaktur, W. HALDENWANGER, Charlottenburg. (Z. Angew. Chem. 1696. 619.) SCHMITZ-DUMONT.

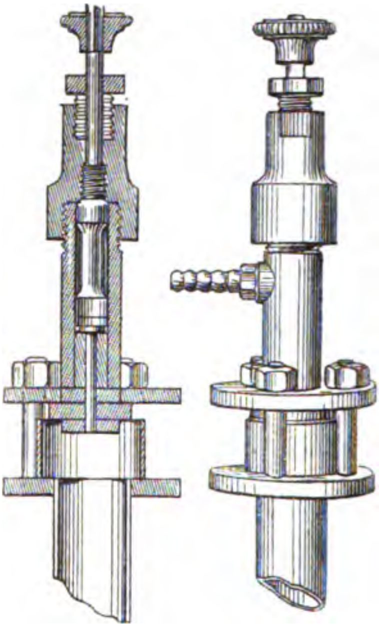


Fig. 97.

Fig. 98.

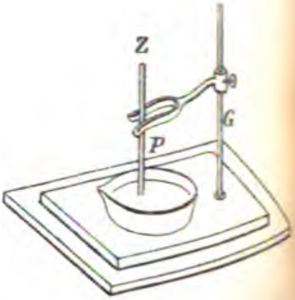


Fig. 99.

Arthur Pfungst, *Demonstration eines neuen Autoklaven mit Patentverschluß.* Der App. (Fig. 97) besteht aus 2 Teilen, die durch drei gewöhnl. Muttern mit einander verbunden werden. Die wichtigste Funktion erfüllt ein kleiner Hebel, welcher am unteren Ende einen Dichtungsring trägt. Dieser Ring hat etwa den Durchmesser eines Einpfennigstückes. Er verschliefst die Röhre gegen inneren u. äufseren Druck absolut dicht und wird durch Drehung des oberen Querhebels auf und ab bewegt. Der Verschlufs ist aus Aluminiumbronze angefertigt, die Bolzen sind aus Deltametall; sie sind halbzöllig. Die Röhren selbst bestehen aus Aluminiumbronze oder aus emailliertem, bezw. verbleitem Eisen. Eine amtliche Druckprobe hat folgendes Resultat ergeben: „Bei einem inneren Überdruck von 570 Atmosphären wird die Verbindungsstelle an der Prefspumpe undicht, so dafs der Druck sich nicht mehr steigern läfst. Der App. selbst widerstand dieser Pressung, ohne Undichtigkeiten zu zeigen. Der durch die drei Schrauben übertragene Druck beträgt 9724 kg.

Jeder App. wird vor der Versendung auf 200 Atmosphären Druck mit Hilfe einer Wasserdruckpumpe geprüft. Die Erhitzung geschieht in Ölbädern (an welchen zwei Kontrollthermometer angebracht sind) durch BUNSEN-Brenner. Der App. kann auch mit Manometer geliefert werden. Die Röhren fassen etwa 450 cbcm und sind besonders für organische Laboratorien geeignet, um gröfsere Quantitäten Substanzen herzustellen. (Centralbl. Nahr.- u. Genufsm. 2. 341—42. Frankfurt a. M.) ARENDT.

A. Gawalowski, *Ein einfacher elektrolytischer Apparat.* Ein solcher, wie ihn Vf. zur *Bestimmung kleiner Mengen* Kupfer verwendet, besteht aus einer Platinschale *P* und einem mittels Draht *D* (Fig. 98) frei schwebend gehaltenen Zinkstab *Z*. Doch kann ein kleiner, durchaus metallen hergestellter Halter *G* (Fig. 99) vorteilhaft die Stelle des Drahtes vertreten. Um durch die bei der Elektrolyse auftretenden Gasbläschen keinen Substanzverlust aus *P* zu erleiden, setzt man auf *P* einen Glastrichter *T* (Fig. 100) auf und stülpt über den Zinkstab *Z* ein Stückchen Gummischlauch. *P* steht auf einer Glasplatte, bezw. auf einer starken, gleichzeitig den Kontakt vermittelnden Drahtschlinge D_1, von welcher ein biegsamer Draht D_2 zu *Z* führt und solcher Weise den Stromschluſs bewerkstelligt, doch kann auch hier eine Modifikation eintreten, indem *P* auf eine Metallplatte *E* (allenfalls von Nickel) zu stehen kommt (Fig. 101). In *P* bringt man den Elektrolyt, stülpt den Trichter *T* darüber, führt den mittels Halter *G* beliebig senkbaren Zinkstab *Z* ein u. vermittelt den Kontakt durch *D* in ersichtlich gemachter Form. (Centralbl. Nahr.- u. Genuſsm. **2**. 343. Brünn.) ARENDT.

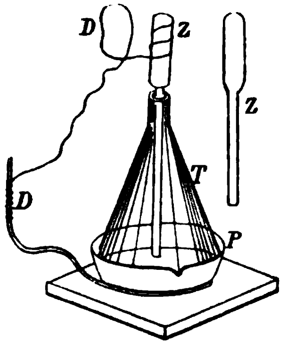


Fig. 100.

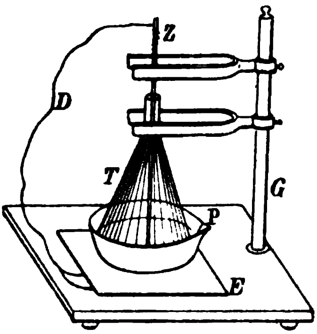


Fig. 101.

M. v. Recklinghausen, *Eine neue Schüttelmaschine für Laboratorien.* Bei dieser neuen Maschine sind die reibenden Teile möglichst vermieden und der Kraftverbrauch vermindert. Die Konstruktion der Maschine ist aus Fig. 102 ersichtlich.

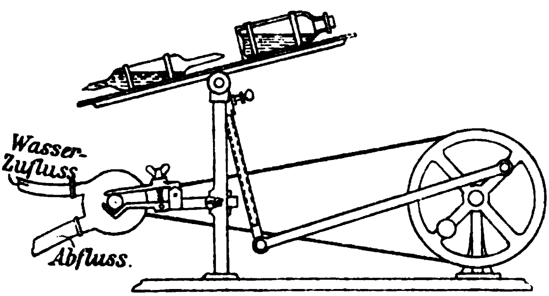


Fig. 102.

An eine der Säulen, auf welchen der Schaukeltisch ruht, ist die Turbine befestigt. Durch Verkürzen oder Verlängern des nach unten gerichteten Hebels am Schaukeltisch läſst sich die Gröſse der Exkursionen variieren. Die Schaukeltischplatte ist ein mit Drahtgewebe überzogener Eisenrahmen, auf welchem mit Schnüren die zu schüttelnden Flaschen befestigt werden. Die Flaschen sind möglichst so zu verteilen, daſs beide Seiten des Tisches ungefähr gleich belastet sind. Beim Schütteln von mehreren kleinen Gefäſsen (Gasabsorptionsversuche) hat sich die Schüttelmaschine (Musterschutz Nr. 63 565), welche von C. DESAGA, Heidelberg, geliefert wird, gut bewährt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2372—73. 26/10. [10/10.].) HESSE.

A. Gawalowski, *Über eine neue Muffel.* Vf. hat von HUGERSHOFF in Leipzig eine Muffel konstruieren lassen, welche eine Platinmuffel ersetzen soll. Dieselbe ist aus gutem Elgersburger Porzellanthon hergestellt u. besteht aus einem vorn vierkantigen, nach rückwärts oval abfallenden Thondom (Fig. 103—105), dessen Bodenfläche durch eine Platinplatte (Fig. 106) ergänzt wird. Die Einrichtung gestattet eine denkbar weitgehende Aus-

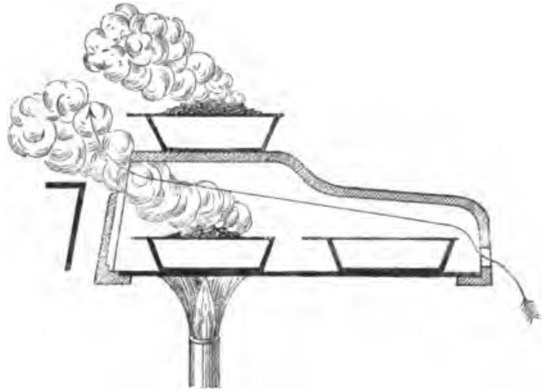


Fig. 103.

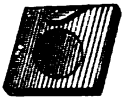


Fig. 106.

Fig. 104.

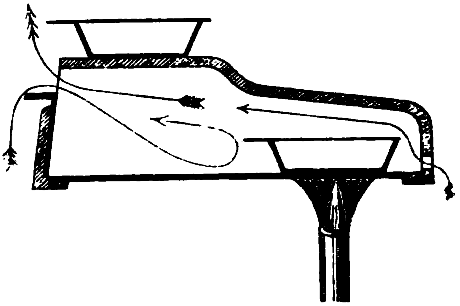


Fig. 105.

nutzung des aufgewandten Platins, dessen zeitweilige Auswechslung und die größte Ausnutzung der Heizkraft. Vf. hatte in erster Linie Zuckerfabrikslaboratorien im Auge und teilt mit, daſs bei Benutzung einer MOHR'schen Spirituslampe als Heizquelle die Veraschung einer Zuckerprobe in $^3/_4$ Stunden zu bewerkstelligen ist. (Österr.-ung. Z. Zuck.-Ind. und Landw. **25**. 798—99. Brünn.) HAEFCKE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Carlo Cattaneo, *Über den Einfluſs des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Ionen.* Vf. experimentiert mit Lsgg. von NaCl und von NH_4Cl in W. und in Glycerin und findet die Zahl des Transportes vom Chlor für

$$NaCl = 0{,}66 \text{ in Wasser} = 0{,}64 \text{ in Glycerin,}$$
$$NH_4Cl = 0{,}57 \text{ in Wasser} = 0{,}57 \text{ in Glycerin.}$$

Demnach hat das Lösungsmittel entweder keinen merklichen Einflufs auf die Bewegung der Ionen, oder der Einflufs ist so gering, dafs er durch die Beobachtungsfehler verdeckt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5.** II. 207—14. 20/9. Turin. Physikal. Kabinet des Kgl. techn. Inst.) FROMM.

R. Pauli, *Eine neue Trennung von Metallen mittels löslicher Anoden.* Vf. weist darauf hin, dafs sich auf Grund des verschieden grofsen osmotischen Druckes der Metalle aus einer mehrere Metallsalze enthaltenden Lsg. eines der vorhandenen Metalle abscheiden läfst, wenn man aus der Fl. dem abzuscheidenden Metall und einem anderen Metall von höherem osmotischen Druck ein galvanisches Element vom Typus des DANIELL'schen zusammenstellt, z. B. Fe (Fe-Co-Salzlsg.) Co, scheidet Co aus oder Pb (Pb-Hg-Salzlsg.) Hg, scheidet Hg aus. (Elektochem. Ztschr. **3.** 180—82.) SCHMITZ-DUMONT.

William Longshaw, *Konstitution des Moleküls.* Nachdem man erkannt hat, dafs die Auffassung der Moleküle organischer Verbb. als Systeme von Atomen, die in einer Ebene liegen, in gewissen Fällen nicht zulässig ist, müfste man diese Auffassung allgemein fallen lassen u. für alle organischen Verbb. die räumliche Lagerung der Atome berücksichtigen und derselben auch in den Lehrbüchern Ausdruck geben. Zudem erklärt die übliche Darst. der Konstitution durch Zeichnungen in der Ebene nicht den Eintritt gewisser Rkk., wie z. B. die leichte Laktonbildung der γ-Oxyss. im Gegensatz zu den α- und β-Oxyss. In welcher Weise diese Bildung durch die räumliche Lagerung erklärt wird, wird von dem Vf. nicht angegeben. Auch die von VAN'T HOFF gegebene Auffassung der Moleküle als räumlicher Gebilde genügt aber dem Vf. noch nicht, weil der Bewegungszustand der Atome dabei nicht berücksichtigt wird. (Chem. News **74.** 199. 23/10.) BODLÄNDER.

F. G. Donnan, *Über die Autokatalyse.* H. GOLDSCHMIDT (**96.** II. 820) hat gezeigt, dafs Trichloressigs. in alkoh. Lsg. ohne Ggw. einer fremden S. esterifiziert wird. Der Verlauf der Rk. ist derjenige einer dimolekularen Rk. Nun mufs aber die Esterbildung bei Ausschlufs der Autokatalyse nach der Gleichung verlaufen:

$$\frac{dx}{dt} = c(a-x)(1-m).$$

Hier ist x die Menge der esterifizierten S., t die Zeit, a die ursprüngliche Konzentration der S., m der Dissociationsgrad derselben. Die Dissociation ändert sich, wenn die Menge der freien S. abnimmt, nach der Gleichung:

$$k(1-m) = m^2(a-x),$$

wo k eine Konstante ist. Daraus folgt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{k}m^2(a-x^2) = km^2(a-x)^2.$$

Die von GOLDSCHMIDT erhaltene Gleichung des Esterifizierungsverlaufes ist:

$$\frac{dx}{dt} = km(a-x)^2.$$

Da GOLDSCHMIDT m gleich einer Konstanten setzt, sind die beiden Gleichungen praktisch identisch.

Würden die Wasserstoffionen der freien Trichloressigsäure katalytisch wirken, und zwar nach einem linearen Gesetz, so wäre k nicht mehr konstant, sondern:

$$k = k'm(a-x),$$

und die Esterifizierung würde nach der Gleichung erfolgen:

$$\frac{dx}{dt} = k'm^3(a-x)^3.$$

Da GOLDSCHMIDT findet, daſs die Rk. dimolekular ist, also nicht nach der letzten Gleichung verläuft, so ist dadurch bewiesen, daſs keine Autokatalyse stattfindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2422—23. 26/10.) BODLÄNDER.

P., *Die Indikatoren im Lichte der Ionentheorie.* Der Vf. giebt eine kurze Darlegung der neueren chemischen Theorien und knüpft daran eine Erklärung der Wirkungsweise von Säureindikatoren, namentlich von Methylorange und Phenolphtaleïn. Die Erklärung schlieſst sich vollständig an die von OSTWALD gegebene an. (Pharm. Centr.-H. **37**. 729—32. 29/10.) BODLÄNDER.

F. M. Raoult, *Erklärung zu meiner Mitteilung: „Präcisionskryoskopie etc."* (vgl. **96**. II. 914). An einer Stelle der früheren Arbeit des Vf.'s ist statt Strahlung Abkühlung zu lesen. Die darin angegebenen Werte für die wahren Gefrierpunktserniedrigungen C_0 beziehen sich auf den Fall, daſs die Konvergenztemperatur mit dem Erstarrungspunkt zusammenfällt, und die Abkühlung null ist. Der Unterschied zwischen dem scheinbaren und dem wahren Gefrierpunkt und damit auch zwischen der scheinbaren und der wahren Gefrierpunktserniedrigung ist null, wenn V, d. h. die Geschwindigkeit der durch Strahlung bewirkten Abkühlung, null ist. Dies ist bei der Konvergenztemperatur der Fall. Es genügt also, unter solchen Bedingungen zu arbeiten, daſs die Konvergenztemperatur mit dem Gefrierpunkt zusammenfällt. Es ist nicht nötig, zu bewirken, daſs die Strahlung null ist; diese Bedingung ist nicht durchführbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 631—32. [26/10*.].) BODLÄNDER.

E. Paternò, *Neue Studien über das Verhalten des Phenols als kryoskopisches Lösungsmittel.* Nach den Verss. von EYKMAN scheint die molekulare Depression bei Verwendung von KW-stoffen und deren Derivaten (CCl_4, Diphenylmethan, Naphtalin) mit der Konzentration zu wachsen; Vf. findet mit anderen solchen Derivaten ($HCBr_3$, Nitrobenzol, Toluol, p-Tromtoluol, p-Xylol) das Gegenteil. — Alkohole verhalten sich in Phenollsg. normal, die molekulare Depression zeigt bemerkenswerte Konstanz bei verschiedenen Konzentrationen. — Während EYKMAN bei Phenolen (Thymol, p-Kresol, α-Naphtol, Bromphenol) konstante Werte mit einer Neigung zum Wachsen mit der Konzentration beobachtet, findet Vf. eine Abnahme mit wachsender Konzentration bei Thymol und Methylsalicylat. — Die Beobachtungen des Vf.'s über SS. (Ameisens., Essigs. und Valerians.) stimmen mit denen EYKMAN's überein. Demnach verhalten sich die SS. in Phenollsg. am meisten anormal. — Methylanilin, Naphtylamin und p-Toluidin zeigen nach EYKMAN in Phenollsgg. Werte, welche mit der Konzentration zunehmen. Vf. findet beim Pyridin, Anilin, Dimethylanilin diese Erscheinung nicht so ausgeprägt. — Veratrol und Äthyloxalat zeigen zu groſse Depressionen, welche mit der Konzentration merklich zunehmen. — Wasser zeigt in Phenollsg. eine zu niedrige Depression, welche mit der Konzentration abnimmt, verhält sich also wie die SS. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 363—74. 16/10.) FROMM.

Hermann Traube, *Bemerkungen zu dem Aufsatze des Herrn P. Walden: Zur Charakteristik optisch-isomerer Verbindungen".* WALDEN giebt (**96**. II. 333) an, daſs PASTEUR's Satz, wonach alle in Lsg. aktiven Körper in gewendeten Formen krystallisieren, nicht ausnahmslos zutreffe. Dem gegenüber hebt Vf. hervor, daſs in allen Fällen, in denen eine vollständige Bestimmung der krystallographischen Symmetrie ausgeführt werden konnte, der PASTEUR'sche Satz durchaus bestätigt worden ist. Die goniometrische Unters. genügt nicht zur Erkennung des Symmetriegrades. Bessere Hilfsmittel sind die Ätzfiguren und das pyroelektrische Verhalten. Wenn auch hierdurch der Symmetriegrad nicht immer vollständig erkannt werden kann, so ist der Mangel an den Kennzeichen einer niederen Symmetrie noch nicht genügend, um dem Krystall eine höhere Symmetrie zuzuschreiben. Auch von dem Satz, daſs die

Krystallformen zweier entgegengesetzt aktiver Substanzen enantiomorph sind, ist bisher keine Ausnahme gefunden worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2446—47. 9/11.)
BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

George Defren, *Die Gegenwart von Nitriten in der Luft.* In den ausgezeichnet ventilierten Räumen des Massachusetts Institute of Technology wurden Schalen mit reinem, insbesondere von Nitriten und Ammoniak durchaus freiem W. offen aufgestellt. Nach Ablauf bestimmter Zeiten wurde der Gehalt des W. an Nitriten kolorimetrisch mit Sulfanils. und Naphtylamin festgestellt, indem die Färbung mit der durch Lsgg. von bekanntem Nitritgehalt verursachten Färbung verglichen wurde. Es ergab sich, daſs das W. immer Nitrite aufgenommen hatte. Die Menge der Nitrite steigt in demselben Raum annähernd proportional der Exponierungsdauer. Aus Räumen, in denen viele Gasflammen brennen, und viele Menschen sich befinden, werden weit mehr Nitrite absorbiert, als aus minder stark benutzten Räumen. Ob die Nitrite zum Teil oder ausschlieſslich aus den Gasflammen stammen, oder ob die menschliche Atmung zur Bildung der Nitrite beitrug, ist aus den Verss. nicht zu ersehen. (Wird fortgesetzt.) (Technology Quarterly and Proc. of Soc. of Arts **9**. 238; Chem. News **74**. 230—31. 6/11.)
BODLÄNDER.

Bohuslav Brauner, *Argon, Helium und Prout's Hypothese.* Die Ansicht, daſs Argon eine polymere Modifikation des Stickstoffs von der Formel N_3 ist, scheint dem Vf. noch nicht widerlegt zu sein. Auf das Verhältnis der spezifischen Wärmen darf man schon deshalb nicht zu viel Wert für den Beweis der Einatomigkeit des Argons legen, weil nach EDER und VALENTA der Quecksilberdampf zwei Arten von Spektren giebt, was nach Ansicht des Vf.'s ein Beweis ist, daſs auch die Quecksilbermoleküle einer „Disaggregation" unterliegen können. Daſs Argon ein geringeres spezifisches Gewicht hat, als der Formel N_3 entspricht, wird dadurch erklärt, daſs das Argon wahrscheinlich mit Helium vermischt ist, was FRIEDLÄNDER für das Argon aus Berliner Luft und KAYSER für das Argon aus Bonner Luft erwiesen hat. Helium steht wahrscheinlich in ähnlichem Verhältnis zu Wasserstoff, wie Argon zu Stickstoff. Allerdings spricht hiergegen die niedrige kritische Temperatur des Heliums; doch glaubt der Vf., auch diesen Einwand durch eine neue Hypothese entkräften zu können, nämlich dadurch, daſs das Helium als guter Wärmeleiter zu viel Wärmestrahlen aus der Umgebung aufnimmt, so daſs es nicht genügend abgekühlt werden kann. Über die Konstitution von Argon und Helium würde eine Kenntnis ihrer spezifischen Wärmen Licht verbreiten. MENDELEJEFF hat darauf aufmerksam gemacht, daſs die Atomwärme eines Gases sich durch die Gleichung:

$$\frac{P \cdot c}{n} = 2{,}4 + \frac{2}{n}$$

ausdrücken läſst, wo P das Molekulargewicht, c die spezifische Wärme und n die Atomzahl in dem Molekül ausdrückt. Wenn Argon und Helium einatomig sind, muſs ihre Atomwärme 4,4 sein, wenn sie dreiatomig sind 3,1. Der Vf. glaubt, daſs die beiden Bestandteile des Heliums das Molekulargewicht 3 und 5 haben, und Argon das Molekulargewicht 40, u. daſs die beiden Gase des Heliums im Sinne der PROUT'schen Hypothese aus Wasserstoff bestehen. (Chem. News **74**. 223—24. 6/11. Prag.)
BODLÄNDER.

W. Muthmann und **A. Clever**, *Über einige Verbb. des Phosphors mit dem Selen.* Vff. haben vor einiger Zeit (**95**. II. 958) eine Anzahl von Verbb. des Selens mit dem Arsen beschrieben, in denen das Selen wie der Schwefel den Sauerstoff der arsenigen- und der Arsensäure ersetzte. In derselben Weise gelangt man zu Selenophosphorss.

Letztere sind wie die Arsenverbb. leicht zers. und ungemein empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit; ihr Krystallisationsvermögen ist dagegen gröſser; die Krystalle besitzen meist diamantartigen Glanz. Zur Analyse dieser Verbb. ist zu bemerken, daſs als Oxydationsmittel rauchende Salpeters. verwendet wurde, die man im zugeschmolzenen Rohr einwirken lieſs, da die Rk. eine äuſserst heftige, explosionsartige ist. Das Selen wurde dann mittels schwefliger S. gefällt. In der Lsg. bestimmte man die Phosphors. als $Mg_2P_2O_7$. In einer weiteren Probe wurde nach Entfernung des Selens die Phosphors. mit Eisenchlorid abgeschieden und im Filtrat das Alkali bestimmt. Der Schwefel wurde in einer dritten Probe nach Oxydation mit Chlorbarium gefällt. Die Wasserbestimmungen wurden durch Erhitzen der Substanzen mit Bleichromat im Luftstrom ausgeführt.

Im Gegensatz zum Arsen konnten beim Phosphor auch Ammoniumverbb. erhalten werden, desgleichen Doppelverbb. mit Magnesium, wie ähnliche Körper auch bei den Sulfophosphaten bekannt sind. Die Carbonate der Alkalien reagieren ebenfalls mit den Phosphorseleniden, während dieselben nicht im stande sind, die Selenide des Arsens zu zerlegen.

Trägt man Phosphorpentaselenid unter Eiskühlung in konz. Kalilauge ein, so entsteht nicht, wie zu erwarten war, ein Derivat der Phosphors., sondern ein solches der phosphorigen S. Wie letztere reagiert dieses *Kaliumselenophosphit*, $K_2HPSe_3 + 2^1/_2 H_2O$, wie eine zweibasische S. Demgemäſs kann dasselbe auch aus dem Phosphortriselenid und Alkali erhalten werden. Nach vollendeter Rk. wird das alk. Gemisch vorsichtig (nicht über 80°) erwärmt, bis alles gel. ist, worauf sich das Salz beim Erkalten in einer Kältemischung in kleinen diamantglänzenden Krystallen ausscheidet. Dieselben lassen sich aus starker Kalilauge umkrystallisieren und lösen sich leicht in h. W. Verd. SS. entwickeln Selenwasserstoff, unter langsamer Selenabscheidung. Blei-, Silber- u. Bariumsalze geben amorphe Ndd.

Trägt man das Selenid statt in Kalilauge in eine Kaliumsulfidlsg. ein, so erhält man diamantglänzende Krystalle von *Kaliumsulfoselenophosphit*, $2K_2S.P_2Se_3 + 5H_2O$, welche in ihrem Verhalten dem oben beschriebenen Phosphit ähnlich sind. Das *Natriumoxyselenophosphat*, $Na_3PSe_3O + 10H_2O$, wird in ganz analoger Weise aus Phosphortriselenid und Natronlauge erhalten. Es ist leichter l. und krystallisiert in Prismen, die keinen Diamantglanz zeigen. (Sehr merkwürdig und interessant erscheint den Ref., daſs durch Einw. des Triselenids auf Natronlauge ein Derivat der Phosphors., durch Einw. desselben Selenids auf Kalilauge dagegen ein Derivat der phosphorigen S. gebildet wurde.) (Z. Anorg. Ch. **13**. 191—99. 26/10. [10/8.] München. Lab. der Kgl. Akad. d. Wissensch.) Meyer.

Moissan, *Untersuchung einiger Verbindungen des Siliciums.* Die Abhandlung berichtet über die Verbb. des Siliciums mit Eisen, Chrom und Silber (**95**. II. 1149), sowie über das *Siliciumcarbid* (vgl. **93**. II. 909). Letzteres wurde auf vier Wegen dargestellt: durch direkte Auflösung von Kohlenstoff in geschmolzenem Silicium, durch Krystallisation aus geschmolzenem Eisen, durch Reduktion von Kiesels. mittels Kohle und durch Einw. der beiden Elemente im gasförmigen Zustand. Das von Eisen freie Siliciumcarbid ist farblos und bildet Tafeln von hexagonalem Umriſs und starker Doppelbrechung; D. 3,12. Die Krystalle ritzen leicht Korund. Bei 1000° wird Siliciumcarbid von Sauerstoff und von Schwefel nicht angegriffen. Chlor zersetzt erst bei 1200° das Carbid vollständig. Geschmolzenes Kaliumchlorat oder Kaliumnitrat greifen es nicht an, ebensowenig konz. Schwefels., Salzs. oder Salpeters. Ein Gemisch von Salpeters. mit Fluſss., welches Silicium leicht angreift, ist ohne Einw. auf das Carbid. Nur durch mehrfach wiederholtes Erhitzen mit Bleichromat kann man den Kohlenstoff des Carbids vollständig in Kohlendioxyd überführen und so bestimmen. Die Bestimmung des Siliciums erfolgt durch Schmelzen mit Ätzkali

Die Analyse giebt Zahlen, die der Formel CSi entsprechen. Es entsteht nur diese Verb. der beiden Elemente bei der Tempertatur des elektrischen Ofens. (Ann. chim. Phys. [7.] **9.** 289—300. November.) BODLÄNDER.

Henri Moissan, *Über die Darstellung des Siliciums im elektrischen Ofen.* (Ann. chim. Phys. [7.] **9.** 300—1. November; C. **95.** II. 283.) BODLÄNDER.

André Duboin, *Über eine Darstellungsmethode von Doppelsilikaten des Kalis und anderer Basen.* In mehreren Abhandlungen (vgl. **92.** II. 258; **95.** I. 871) hat Vf. über Darst. von Doppelsilikaten von Kalium, Aluminium und Magnesium berichtet. Je nach der Natur des Oxyds, welches mit K und SiO_2 in Verb. gebracht werden soll, wird eins der folgenden Verff. angewandt: 1. Einw. des Oxyds auf eine Lsg. von SiO_2 in Fluorkalium. 2. Einw. der Schmelze des ersten Verf. auf KCl. 3. Partielle Verdampfung der Alkalisalze, welche bei den vorhergehenden Mischungen erhalten werden, unter Verwendung lang andauernder, hoher Temperatur. — Verf. hat diese Darstellungsmethoden auf *Beryllerde* ausgedehnt, um dieselbe mit Thonerde u. Magnesia zu vergleichen. Wie Magnesia, so löst sich auch Beryllerde in geschmolzenem KF auf, man mufs, um ein kryst. Prod. zu erhalten, wie bei der Magnesia verfahren. Das erhaltene Prod. gleicht aber in keiner Weise dem Doppelsilikat von Kali und Magnesia. Man erhält ein orthorhombisches Mineral, welches homogen erscheint, aber ein Gemenge isomorpher Verbb. ist. Die Beryllerde zeigt also hier dieselben Eigentümlichkeiten wie bei den Verss. von HAUTEFEUILLE (C. r. d. l'Acad. des sciences **107.** 786). Die neue Serie von Verbb. unterscheidet sich von denjenigen HAUTEFEUILLE's durch ihre krystallinische Form. Die Zus. der durch Fraktionieren mittels der THOULET'schen Methode erhaltenen Anteile schwanken zwischen den Formeln: $2K_2O.3BeO.7SiO_2$ und $2K_2O.3BeO.5SiO_2$. Aufserdem bildet Beryllerde kein Chlorfluorsilikat, während Magnesia die beiden Prodd. $4KF.SiO_2 + 3MgO.2K_2O.10SiO_2$ und $2MgF_2.SiO_2 + 4(K_2O.MgO.3SiO_2)$ bildet.

Das Verhalten der Beryllerde ist ein Beweis dafür, welche zahlreiche Verbb. unter Anwendung der Methode, je nach den Verhältnissen der angewandten Körper, den Temperaturbedingungen etc. erhalten werden können. Das Verhalten des Baryts und des Kalkes ist ein weiterer Beweis für die Fruchtbarkeit der Methode. Das erste Verf. liefert ein wenig Fluor enthaltendes Silicat $K_2O.2BaO.3SiO_2$, D. 3,78. Die Einw. von KCl auf die Schmelze ergab drei Prodd. Das Hauptprod. krystallisiert in klaren, wahrscheinlich triklinen Krystallen von der Zus. $K_2O.7BaO.8SiO_2$, welche wenig Fluor enthalten. Das Prod. ist dem Apophyllit vergleichbar. — Mit Kalk konnten nicht die mit dem Baryt erhaltenen einfacheren Silikate gewonnen werden. Die drei Verff. lieferten schön krystallinische Prodd., aber Gemische. Durch längeres Erhitzen wurden vier verschiedene Verbb. erhalten, unter diesen die Doppelverb. $4KF + K_2O.5CaO.6SiO_2$. Die anderen konnten nicht isoliert werden. — Die angewandte Darstellungsmethode hat ein gewisses Interesse für die Klassifizierung und den Vergleich von Oxyden. Nach vorstehenden Verss. kann man die Beryllerde eher mit Magnesia als mit der Thonerde vergleichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123.** 698—700. [2/11*.].) HESSE.

Victor Meyer u. **Max v. Recklinghausen,** *Über die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd.* Bekanntlich wird H sehr langsam von $KMnO_4$-Lsg. oxydiert. Sperrt man 5—10 ccm reinen H über einer 5%ig. Permanganatlsg. in einem Reagensrohr, das in einer kleinen Wanne mit derselben Fl. umgestülpt ist, ab, so sind dieselben nach drei Tagen vollständig verschwunden, und braune Manganoxyde haben sich abgeschieden. Die Absorption gröfserer Mengen H in einem anders geformten Gefäfse dauert ungleich länger. Ähnliche Erscheinungen zeigt CO unter Oxydation zu CO_2. — Schüttelt man H (ca. 40 ccm) mit neutraler oder alk. Permanganatlsg. (ca. 20 ccm) in zugeschmolzenen Glasröhren auf einer Schüttelmaschine

heftig durch, so ist der ganze H nach einem Tage verschwunden. Wendet man jedoch saure Permanganatlsg. an (welche 2,5 Vol. % konz. H_2SO_4 enthält), so verschwindet der H ebenfalls, und O scheidet sich aus (ca. 18—20 ccm, 15 stündiges Schütteln); ersetzt man den H durch Luft oder CO_2, so scheiden sich unter gleichen Bedingungen nur 2—3 ccm O aus. Bei allen diesen Schüttelversuchen wird die Menge des entwickelten O nur unwesentlich gesteigert, wenn dieselben über eine gewisse Zeitgrenze hinaus fortgesetzt werden. Die Entw. von O wird jedoch fast ganz aufgehoben, wenn die s. Permanganatlsg. mit reinem O geschüttelt wird. Bei langem (2½ Monate), ruhigem Stehen einer sauren Permanganatlsg. im geschlossenen Rohr, mit oder ohne Luft, entwickelte dieselbe fortwährend O, erheblich mehr als beim Schütteln (ca. 20 mal so viel). — Bei diesen Schüttelverss. bewirkt gesteigerte Temperatur vermehrte O-Entw. CO verhält sich beim Schütteln mit s. Permanganatlösung ähnlich wie H (O-Entw. betrug ca. 11,5—14,5 ccm). 33—47 stündiges Schütteln der s. Permanganatlsg. im Vakuum giebt keine erhebliche Vermehrung der O-Abscheidung gegenüber der Ggw. von CO_2 und Luft (O ca. 4 ccm). Eine Erklärung der eigentümlichen Wirkung des H und des CO auf die O-Abscheidung beim Schütteln kann zur Zeit noch nicht mit Sicherheit gegeben werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2549—60. 9/11. [15/10.] Heidelberg.) v. Soden.

Henri Moissan, *Untersuchung einiger Metallcarbide, die durch kaltes Wasser zersetzbar sind.* Über die Resultate der hier zusammengestellten Untersuchungen ist zum Teil schon nach anderen Quellen berichtet worden. Es wurden früher beschrieben die Versuche über *Lithiumcarbid* (**96**. I. 685), *Ceriumcarbid* (**96**. I. 686), *Lanthancarbid* (**96**. II. 530), *Mangancarbid* (**96**. I. 741) und *Urancarbid* (**96**. I. 640). Zur Darst. des *Aluminiumcarbids* bediente sich der Vf. des elektrischen Ofens, der **95**. I. 731 beschrieben worden ist. In ein Rohr aus Kohle wurden Schiffchen von Kohle eingeführt, in welchen sich Aluminium befand. Durch das Rohr ging, während durch einen elektrischen Strom von 300 Ampère und 65 Volt erhitzt wurde, ein Strom von Wasserstoff. Zur Entfernung des überschüssigen Aluminiums wurde das Prod. der Rk. in Portionen von 1—2 g mit 2 ccm konz. Salzs. in einem mit Eisw. umgebenen Gefäfs behandelt. Man mufs jede Temperaturerhöhung vermeiden und so schnell als möglich arbeiten, um die Zers. des Carbids zu vermeiden. Man wäscht nach beendeter Einw. der S. mit h. W. und behandelt von neuem mit konz. HCl, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt. Darauf wäscht man mit starkem A., darauf mit Ä. und trocknet.

Das Aluminiumcarbid bildet schöne gelbe, durchsichtige Krystalle, oft von 5 bis 6 mm Durchmesser. Einige Krystalle zeigen regelmäfsige sechsseitige Umrisse. Eine optische Unters. der Krystalle wird vom Vf. nicht erwähnt. D. ist 2,36. Chlor greift das Carbid bei Dunkelrotglut unter Aufglühen an; es entsteht Aluminiumchlorid, während die Kohle zurückbleibt. Brom wirkt erst bei 700° analog ein, Jod auch bei Hellrotglut noch nicht. Sauerstoff wirkt auch bei Dunkelrotglut nur wenig ein, weil sich die Krystalle mit einer schützenden Decke von Thonerde überziehen. Schwefel bildet bei Dunkelrotglut unter lebhafter Wärmeentwicklung Aluminiumsulfid u. Spuren von CS_2, während die Hauptmenge des Kohlenstoffs unverändert bleibt. Stickstoff und Phosphor wirken bei Dunkelrotglut nicht ein. Mischt man das Carbid mit Kaliumpermanganat und erwärmt langsam, so leuchtet es schön auf; es entstehen Thonerde und Kohlendioxyd. Kaliumbichromat und Chromsäure verbrennen das Carbid langsam bei Dunkelrotglut. Bleioxyd wird unter Aufglühen reduziert. Geschmolzenes Kaliumchlorat und Kaliumnitrat sind ohne Einw. Konz. Salzs. greift das Carbid nur langsam an, verd. Salzs. l. es in einigen Stunden. Konz. sd. Schwefels. wird zu Schwefeldioxyd reduziert, verd. reagiert bei 100°. Geschmolzenes Ätzkali greift das Carbid bei 300° sehr energisch an, während die Alkalicarbonate auch bei

heller Rotglut ohne Einw. sind. Mit W. reagiert das Carbid langsam unter Bildung von Methan. In 12 Stunden geben 0,145 g Carbid 7,5 ccm Methan in 77 Stunden 35,5 ccm. Es ist dies das erste Carbid, bei dessen Zers. ein gesättigter KW-Stoff auftritt. Die Zus. des Carbids wurde durch Bestimmung des Aluminiums und des Kohlenstoffs ermittelt; sie entspricht der Formel C_3Al_4, und die Zers. durch W. erfolgt nach der Gleichung:

$$C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3.$$

Aus den Untersuchungen an diesen und an anderen Carbiden zieht der Vf. Schlufsfolgerungen über die Entstehung des Naturgases und des Petroleums, über welche schon früher (S. 342 u. 528) berichtet worden ist. (Ann. Chim. Phys. [7] **9**. 302—37. November.) BODLÄNDER.

A. A. Noyes und **C. W. Hapgood**, *Prüfung der Frage, ob die Nitrate des Diphenyljodoniums und des Thalliums isomorph sind.* Die von V. MEYER hervorgehobene Analogie zwischen den Salzen des Diphenyljodoniums und des Thalliums liefs es möglich erscheinen, dafs einige dieser Salze isomorph sind. Die mit Mischungen der Nitrate angestellten Krystallisationsversuche ergaben aber immer nur Krystalle von reinem Thalliumnitrat, neben solchen von reinem Diphenyljodoniumnitrat. (Technology Quarterly and Proc. of the Soc. of Arts. **9**. 236; Chem. News. **74**. 217. 30/10.) BODLÄNDER.

Guntz, *Über die Bildungswärme des Lithiumwasserstoffs.* Aus der Bestimmung der Lösungswärme des Lithiumwasserstoffs (**96**. I. 640) in W. von 18°: + 31,35 Cal. berechnet Vf. die Bildungswärme dieser Verb.:

$$\text{Li (fest)} + \text{H (gasf.)} = \text{LiH (fest)} \ldots. + 21{,}6 \text{ Cal.}$$

Aus der Gröfse dieser Zahl erklärt sich die Beständigkeit dieser Verb. — Der F. des Lithiumwasserstoffs ist 640°, die Dissociationstension bei dieser Temperatur ist gleich 27 mm. Durch trockenes Chlor wird Lithiumwasserstoff kaum angegriffen, beim Erhitzen im Chlorstrom entzündet sich das LiH. In der Kälte wird die Verb. von HCl nicht angegriffen, bei Rotglut entsteht eine Rk. unter Bildung von LiCl u. H_2. Im O-Strom verbrennt LiH, W. wirkt unter Wärmeentwickelung ein. Absol. A. greift Lithiumwasserstoff unter Bildung von Lithiumalkoholat und H an. Trockenes Bzl., Toluol. und PAe. sind ohne Einw. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 694—96. [2/11.] Nancy. Chem. Inst.) HESSE.

T. W. Richards und **H. G. Parker**, *Neubestimmung des Atomgewichtes von Magnesium.* Die Resultate der bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Magnesiums sind so weit auseinander gehend, dafs eine Neubestimmung wünschenswert erschien. Die ältesten Bestimmungen beruhen fast alle auf der Wägung von Magnesiumoxyd und sind wahrscheinlich mit Fehlern behaftet, die auf dem Einschlufs von Gasen durch das Oxyd beruhen dürften. Auch die Fällung von Magnesiumsulfat mit Chlorbarium, wie sie GAY-LUSSAC und SCHEERER anwandten, ist nach den Versuchen des Vff. nicht zuverlässig, da das gefällte Bariumsulfat neben mitgerissenem Chlorbarium auch Chlormagnesium enthält. Der Bestimmung des Chlors im Magnesiumchlorid (DUMAS) steht die Schwierigkeit, der Gewinnung von reinem, wasserfreiem und absolut neutralem Salz entgegen. Man erhält solches nur, wenn man Ammonium-Magnesiumchlorid im absolut trockenem HCl-Strom erhitzt und das zurückbleibende Chlormagnesium, nachdem der Überschufs des Salzsäuregases durch trockene Luft entfernt ist, direkt aus der Verbrennungsröhre mittels einer von den Vff. näher beschriebenen Methode in das Wägegläschen überführt, ohne dafs das Präparat auch nur einen Augenblick mit der Luft in Berührung kommt, so dafs sich kein Oxychlorid bilden kann. Die Darstellung des Ausgangsprod. geschah in der

Weise, daſs käufliches Chlormagnesium zuerst mit H_2S gereinigt und dann mit Ammoniumoxalat von Kalk befreit wurde. Die Lsg. wurde eingedampft und der Rückstand von Magnesiumoxyd und Oxychlorid lange ausgewaschen. Der Nd. enthielt trotzdem noch Alkalien; er wurde deshalb in HCl gel. und ein Teil des Magnesiums mit reinem NH_3-Gas gefällt. Das so erhaltene Oxychlorid wurde in HCl gel. und mit der berechneten Menge Ammoniumchlorid (aus NH_3 und HCl-Gas dargestellt) eingedampft. Das so erhaltene Doppelsalz zeigte bei der mkr. Unters. keine Verunreinigungen. Bei anderen Versuchsreihen wurden die Vorsichtsmaſsregeln noch weiter getrieben. (Das Ammoniumchlorid wurde von organischen Aminen befreit u. vielfach umsublimiert, die Fällungen der Verunreinigungen öfter wiederholt und als Heizquelle nur Spiritus verwendet.)

Besondere Aufmerksamkeit wurde auch der Reindarstellung des Silbers gewidmet. Es wurde gefälltes Chlorsilber aus sehr reinem Material mit Traubenzucker reduziert, das erhaltene Silber in einem Tiegel aus Zuckerkohle vor dem Gebläse geschmolzen und aus salpetersaurer Lsg. auf einer Silberkathode (aus demselben Material) elektrolytisch abgeschieden. Das so erhaltene Metall wurde (zur Befreiung von eingeschlossenen Gasen) in einem Kalkschiffchen im Vakuum erhitzt. Schlieſslich wurde das Silber mit einem Stahlmeisel in Stücke geteilt und letztere noch einer mehrfachen Behandlung mit HCl und NH_3 unterworfen. Von den Vorsichtsmaſsregeln, die bei der Fällung des Chlorids mit Silbernitrat beobachtet wurden, sei nur erwähnt, daſs beim Waschen und Filtrieren etc. nur in gedämpftem, orangefarbenem Licht gearbeitet wurde, um chemische Einwirkungen zu vermeiden, und daſs die Filtrate von gelöstem Chlorsilber durch Eindampfen befreit wurden.

Eine erste Bestimmungsreihe von 5 Versuchen ergab im Mittel Mg = 24,369 (Minimum 24,350, Maximum 24,386). In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Darstellung eines absolut neutralen Magnesiumchlorids und einer Verhütung der geringsten Zers. desselben noch gröſsere Sorgfalt gewidmet, indem man den HCl-Strom stärker trocknete und das Rohr schneller passieren lieſs, um sicher alles Ammoniumchlorid zu vertreiben und die Salzs. statt mit Luft mit reinem Stickstoff verdrängte. Weiter wurde dann so verfahren, daſs man aus dem in der ersten Versuchsreihe angenähert bestimmten Atomgewichte des Magnesiums diejenige Menge Silber berechnete, welche zur Fällung des abgewogenen Magnesiumchlorids nötig war. Nach dem Absetzen des Chlorsilbers, wurde dann in der klaren Fl. mittels eines optischen „Nephelometer" genannten App. festgestellt, ob und wieviel Überschuſs von Silber oder von Chlor vorhanden war, und die entsprechende Menge des einen oder anderen Reagens zugefügt. Diese Versuche (3) ergaben im Mittel Mg = 24,38; doch sind dieselben den Vff. nicht vertrauenswürdig genug, da auf diese Weise noch keine absolute Trocknung der Gase zu erreichen war. Bei der dritten Bestimmungsreihe wurde daher der Trockenapp. noch wirksamer gestaltet. Die Resultate sanken darauf in sechs weiteren Bestimmungen im Mittel auf 24,365, um in einer definitiven zweiten Bestimmungsreihe (6 Bestimmungen) auf 24,362 herabzugehen. (Maximum 24,364, Minimum 24,360). Als endgültigen Wert hat man demnach:

Mg = 24,36

anzunehmen. Diese Zahl stimmt am genauesten mit der von Marignac 1889 durch Überführung des Oxyds in das Sulfat erhaltenen: 24,37 überein. (Z. Anorg. Ch. 13. 81—100; 26/10. [15/7.] Cambridge U. S. A. Harvard College.) Meyer.

Henri Moissan, *Untersuchungen über das Aluminium.* Es sind die Unters. des Vfs., zusammengestellt über die Red. des Thonerdedampfes durch Kohle (**95.** I. 146) über die Verunreinigungen des käuflichen Aluminiums durch Kohlenstoff, Stickstoff und Natrium (**94.** II. 968. **96.** I. 193), und über die Analyse des Aluminiums und seiner Legierungen (**96.** I. 223). *Legierungen von Aluminium* mit den Metallen aus

schwer reduzierbaren Oxyden, z. B. von Nickel, Molybdän, Wolfram, Uran und Titan erhält man, indem man das Gemisch der Oxyde mit Aluminiumfeilspänen auf geschmolzenes Aluminium wirft. Dabei wird durch die Verbrennung eines Teils des Aluminiums an der Luft so viel Wärme entwickelt, dafs auch die am schwersten reduzierbaren Oxyde ihren Sauerstoff an das Aluminium abgeben (vgl. **95**. II. 704). (Ann. Chim. Phys. [7.] **9**. 337—56. November.) BODLÄNDER.

Victor Biernacki, *Einige Bemerkungen über das Aluminiumamalgam.* Aluminiumamalgam wurde zuerst von CAILLETET dadurch dargestellt, dafs Aluminium als Kathode einer Batterie in Quecksilber getaucht wurde, welches als Anode diente. Später stellte BÖTTGER (**79**. 750) das Aluminiumamalgam durch Verreibung von Blattaluminium mit Quecksilber und Wasser dar, BAILLE und FERY (**89**. II. 241) durch Berührung von Aluminium mit sd. Quecksilber. Für Vorlesungsversuche und andere Zwecke erhält man Aluminiumamalgam sehr bequem, wenn man einen Aluminiumdraht mehrmals hintereinander als Kathode oder als Anode einer Batterie in Quecksilber taucht. Wahrscheinlich bewirkt die Erwärmung durch die überspringenden Fünkchen und nicht der Strom direkt die Amalgambildung. Solche an den Enden amalgamierte Aluminiumdrähte eignen sich sehr gut, um die leichte Oxydation des Aluminiumamalgams zu demonstrieren, die zuerst (**78**. 380) von HENZE und kürzlich (**95**. II. 151) von HANS WISLICENUS und KAUFMANN beschrieben worden ist. Die Drähte halten sich an trockner Luft unverändert, überziehen sich an feuchter Luft schnell mit einem Büschel von Aluminiumhydroxyd und entwickeln aus W. Wasserstoff. Eine sehr kleine Menge des katalytisch wirkenden Quecksilbers genügt, um die Oxydation beträchtlicher Mengen Aluminium zu bewirken. (WIEDEMANN's Ann. N. F. **59**. 664—67. Warschau. Physik. Lab. d. Univ.) BODLÄNDER.

G. Paul Drossbach, *Zur Chemie der Monacitbestandteile.* Der Vf. hat die Nebenprodd. der Verarbeitung des Monacits der nordöstlichen Ausläufer der „blauen Berge" auf Thornitrat näher untersucht. Das Mineral, von welchem immer 3—400 kg zur Verarbeitung kamen, enthielt 21,4% C_2O_3, 14% La_2O_3, 28,8% Di_2O_3, 1,5% Oxyde der Erbiumgruppe, 8.0% Thoriumdioxyd und $\frac{1}{2}$% fremde Oxyde der Cergruppe. Das Material wurde mit Schwefels. aufgeschlossen und die mit k. W. aufgenommene Sulfatlauge wurde nach Abscheidung des Thoriums mit einem grofsen Überschufs konzentrierter Schwefels. versetzt. Dabei scheiden sich die Sulfate von Cer, Didym und Lanthan aus, während die Sulfate der Erbiumgruppe gel. bleiben. Dann wird mit Natronlauge neutralisiert, wobei der Rest der Ceriterden in Form der Natriumdoppelsulfate ausfällt. *Cer* wurde vom Lanthan und Didym durch Behandlung der Hydroxyde mit neutral gehaltener Permanganatlsg. getrennt. Es fällt dabei nach der Gleichung:

$$6C_2O_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 6CeO_2 + 2KOH + 2MnO_2$$

Cerdioxyd vollständig aus, und daneben eine Komponente des Didyms. Die Hauptmenge des letzteren entzieht man dem Nd. durch wenig verd. Salpeters.; durch konz. S. bringt man das Cer in Lsg. und scheidet es nach Zusatz von Ammoniumnitrat in Form des gut krystallisierenden Doppelnitrats aus. Zur Trennung des *Lanthans* vom *Didym* wurde die Lsg. der Nitrate fraktioniert mit Natronlauge gefällt, bis die Lsg. kein Absorptionsspektrum mehr gab. Die Lsg. enthält Lanthan ohne Didym. Der Nd. giebt beim Digerieren mit roher Didymlauge alles Lanthan an diese ab.

Das Filtrat von den Doppelsulfaten der Ceritmetalle enthält die Erbinelemente. Dieselben wurden zur Trennung von Eisen und Phosphors. durch Oxals. gefällt und der Oxalatnd. wurde durch Kalilauge in das Hydroxyd verwandelt. Dasselbe wurde in Salpeters. gel., und aus der Lsg. wurde durch Magnesia Ytterbium, Erbium und wahrscheinlich ein neues Oxyd gefällt, während alles *Yttrium* in Lsg. bleibt. Das

Gemenge der Oxyde wird nach der AUER'schen Methode oder durch Fällung der Nitratlsg. durch Natronlauge fraktioniert, wobei *Ytterbium* zuerst ausfällt. Die gelbrot gefärbte erbinhaltige Lsg. wird mit verd. Natronlauge so lange versetzt, bis die Lsg. kein Absorptionsspektrum mehr zeigt. Darauf wird aus dieser Lsg. durch Oxals. ein Oxalatnd. gefällt und durch Glühen in das Oxyd verwandelt. Dasselbe l. man in Salpeters. und erhält durch fraktionierte Fällung mit Natronlauge vier Fraktionen eines wahrscheinlich bisher unbekannten Elementes vom Atomgewicht 98,5—100,5. Die Fraktionen geben ein in W. ll. Sulfat, kein Absorptionsspektrum, ein in Alkalioxalaten l. Oxalat, mit Wasserstoffsuperoxyd u. Ammoniak einen weißen Nd. ferner ein in Alkalicarbonatlsg. l. Carbonat, Hydrat und Oxalat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2452—55. 9/11. Deuben.) BODLÄNDER.

E. Dufau, *Über eine neue Verbindungsform des Chromsesquioxyds mit basischen Oxyden*: *Bariumtetrachromit*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **15**. 1137—39. 5/11. — C. **96**. II. 12.) HESSE.

F. Mylius u. **R. Funk**, *Korrosionserscheinungen an Zinkplatten*. Vff. machen auf eine eigentümliche Art von Korrosion aufmerksam, welche gegossene Zink- und auch Kadmiumplatten erleiden, wenn man sie als Anoden bei der Elektrolyse einer Zinksulfatlsg. benutzt. Es bleibt nämlich die Oberflächenschicht des Metalls im ganzen intakt, selbst wenn schon reichliche Mengen von Zink an der Kathode abgeschieden sind; sie wird nur an einzelnen Punkten durchbrochen und von da aus vollkommen unterfressen, so daſs man sie nach länger fortgesetzter Elektrolyse mit einer Nadel unterstechen und mit einer Bürste zum gröſsten Teil entfernen kann. Die Oberflächenschicht beträgt in der Dicke 0,02—0,2 mm. Die Erscheinung unterbleibt, wenn man die Metallplatte mit A. abgespült, ist aber nach Ansicht der Vff. nicht allein auf einen Überzug von Fett zurückzuführen. Gewalzte Metallbleche erleiden eine ähnliche Korrosion. Die beschriebene Erscheinung wurde sowohl an Zink-, als an Silberblech beobachtet, tritt aber hier auch dann ein, wenn man das Fett mit A. entfernt. Auffallenderweise tritt eine solche Absonderung der Oberflächenschichten bei Zinkblechen nur dann ein, wenn das Zink bleihaltig ist. Es wäre denkbar, daſs durch den Walzprozeſs die Oberflächenschicht an Blei angereichert würde, wodurch die Entstehung einer schwer angreifbaren Schicht verständlich würde; dies ist jedoch, nach besonderen Verss. der Firma JACOB RAVENÉ, sowie nach den Erfahrungen der Kgl. Münze zu Berlin nicht der Fall. Dementsprechend lieſs auch die Analyse keine Unterschiede in der Zusammensetzung der inneren und der äuſseren Schicht eines solchen bleihaltigen Zinkbleches erkennen. Auch bei bleihaltigen gegossenen und langsam erstarrten Zinkplatten, bei denen die mechanische Bearbeitung sich nur auf die Oberfläche erstreckt hatte, wurde die Korrosionserscheinung beobachtet. Es scheint demnach, daſs die Ursache derselben in der mechanischen Bearbeitung zu suchen ist, durch welche in der Oberflächenschicht das reine Zink und die Verunreinigungen desselben zu einer homogeneren, feineren und darum widerstandsfähigeren Mischung zusammengepreſst werden, während in den tiefer liegenden Schichten, welche dem Einflusse der Bearbeitung entzogen bleiben, Zink und Verunreinigungen (Blei) in der ursprünglichen groben Mischung erhalten bleiben. (Z. Anorg. Ch. **12**. 151—56. 26/10. [3/8.] Charlottenburg. Physikal.-techn. Reichsanst.) MEYER.

S. M. Jörgensen, *Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. VIII. Mitt.* Die Abhandlung richtet sich gegen WERNER's Polemik (**95**. I. 586) u. behandelt zunächst die Frage, ob das von ERDMANN beschriebene Triamminnitrit, wie WERNER behauptet, verschieden sei von dem von GIBBS und dem Vf. dargestellten; daſs es also zwei isomere Triamminitrite gäbe. Obwohl nun Vf. die Darstellung dieses Körpers, welcher durch Oxydation eines ammoniakalischen Gemenges von Natriumnitrit und Kobaltnitrit erhalten wird, in der mannigfachsten Weise variierte,

konnte er niemals ein Isomeres beobachten, so daß die Identität von ERDMANN'S Triamminnitrit mit dem von GIBBS und dem Vf. dargestellten höchst wahrscheinlich ist. WERNER's Präparat aber unterscheidet sich von diesen nur durch leichte krystallographische Unterschiede. Dieser Umstand veranlaßte den Vf., die verschiedenen krystallographischen Formen des Triamminnitrits zu vergleichen, wobei sich herausstellte, daß je nach der Darstellungsweise dieser Körper entweder in Nadeln oder in rhombischen Tafeln krystallisiert. Nach WERNER gaben nun die isomeren Triamminnitrite zwei isomere Dinitrotriamminchloride, welche sich ebenfalls nur durch die Krystallform unterscheiden sollen. Auch hier zeigte sich, daß schon geringe Modifikationen in der Wahl des Lösungsmittels und der Art der Abscheidung mannigfaltige Verschiedenheiten in der Krystallausbildung hervorbringen können, so daß WERNER's Isomerien keinesfalls sicher begründet erscheinen.

Vf. teilt ferner die Resultate der Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit des Dinitrotriamminkobaltchlorids mit. Dieselbe ist von derselben Ordnung, als die für solche Metallammoniaksalze gefundene, welche binäre Elektrolyte sind, und steigt ziemlich erheblich mit der Verdünnung. Das Salz ist nämlich in wss. Lsg. auch in der Kälte nicht vollständig haltbar; es erleidet anfangs normale Dissociation in zwei Ionen, wird aber allmählich weiter dissociiert. Ein Hydrat bildet sich bei der Auflösung nicht. Beim Erhitzen der wss. Lsg. verläuft die Zers. unter Bildung von gewöhnlichem Triamminnitrit nach der Gleichung:

$$2(NO_2)_2.Co.(NH_3)_3Cl = (NO_2)_2.Co.(NH_3)_3.NO_2 + Co(NH_3)_3(NO_2)Cl_2.$$

Vf. hat weiter die Einw. verdünnter Salzs. auf Croceokobalt-Diamminkobaltnitrit studiert. Hierbei wird die Hälfte der Nitrogruppen dieses Salzes durch Chlor ersetzt, was dadurch bewiesen wird, daß die chlorierte Verb. beim Erhitzen mit Natriumnitrit und verd. Essigs. quantitativ wieder in Croceodiamminnitrit übergeht. $Co_2(NH_3)_6(NO_2)_6$ giebt also $Co_2(NH_3)_6(NO_2)_3Cl_3$. Die Frage, welche von den sechs Nitrogruppen durch Cl substituiert worden, wird vom Vf. sowohl analytisch, wie synthetisch zu gunsten folgender Formel entschieden:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{Cl}{>}Co.(NH_3)_4.Cl_2.(NH_2)_2.Co(NH_3)_2.$$

Auf den Konstitutionsbeweis kann hier nicht eingegangen werden. Danach stellt sich das Salz dar als ein *Chloronitrotetramminkobalt-Diamminkobaltnitrochlorid*. Nach diesen Verss. wird auch die Annahme hinfällig, daß WERNER's Triamminnitrit vielleicht identisch wäre mit dem dem gewöhnlichen Triamminnitrit isomeren Croceodiamminnitrit. Denn die Zus. des von jenem abgeleiteten Chlorids ist eine andere, als die vom Vf. für das Chlorid aus Croceodiamminnitrit festgestellte.

Aus seinen Versuchen zieht Vf. folgende Schlüsse, die zum Teil sich auf Beobachtungen beziehen, die in diesem Referat nicht wiedergegeben werden konnten:

1. „Daß die von WERNER angegebenen Unterschiede nicht hinreichen, die Existenz eines zweiten Triamminnitrits zu beweisen, so daß alle die Schlußfolgerungen, welche er aus dieser vermuteten Isomerie zieht, nebst zugehörigen Oktaederformen, vorläufig auf äußerst schwachem Boden ruhen;"

2. „daß die erste untersuchte Verb. $Co(NH_3)_3X_3$, wo nicht alle drei X = NO_2 sind, mit WERNER's Satz: ‚In den Verbb. $M(NH_3)_3X_3$ zeigt überhaupt kein negativer Komplex mehr das Verhalten eines Ions', im direkten Widerspruch steht;"

3. „daß, während WERNER keinen Unterschied zwischen dem an Kobalt gebundenen Chloratom im Chloronitrotetramminchlorid und dem Chloratom im Dinitrotri amminchlorid erkennt, diese Chloratome im Gegenteil den großen Unterschied zeigen, daß das erste als Nicht-Ion in der Verb. vorhanden ist und erst nach Bildung von Aquoxanthochlorid als Ion auftritt, während das letzte schon ursprünglich als Ion

zugegen ist." (Z. Anorg. Ch. **13**. 172—90. 26/10. [5/8.] Kopenhagen. Polytechn. Lehranst.) MEYER.

A. Miolati und **G. Rossi**, *Über Fluoride, Fluor- und Fluoroxysalze der Kobaltammoniakverbindungen. I. Die Luteoreihe.* (Forts. v. S. 886.) Vf. beschreibt *Luteokobaltfluoroxymolybdat*, $Co(NH_3)_6F_3.2MoO_2F_2$, *Luteokobaltfluoroxyuranat*, wahrscheinlich $Co(NH_3)_6F_3.UrO_2F_2$, und *Luteokobaltfluoroxyvanadat*, $2Co(NH_3)_6F_3.5VO_2F.7HF$, und vergleicht zum Schlufs die beschriebenen Verbb. mit den Fluor- und Fluoroxysalzen der Alkk. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 223—27. 299.) FROMM.

T. R. Blyth, *Wismutoxyjodid.* Beim Kochen von Wismutsubjodid BiOJ mit Natronlauge entsteht ein fast rein weifser, mikrokrystalliner, in W. unl. Körper der Formel $Bi_{17}J_3O_{24}$ oder $BiJ_3.8Bi_2O_3$ oder $3BiOJ.7Bi_2O_7$. Die Verb. wird durch h. W. oder h. Alkalien nicht angegriffen, ist in Salzs. l. und wird durch Salpeters. unter Entbindung von Jod zers. Es wird vom Vf. nicht angegeben, ob bei wiederholter Darst. unter wechselnden Bedingungen immer eine Verb. von der nämlichen Zus. erhalten wurde. (Chem. News **74**. 200. 23/10.) BODLÄNDER.

F. Mylius u. **R. Funk**, *Notiz über die elektrolytische Reinigung des Kadmiums.* Kadmium läfst sich von beigemengtem Blei leicht befreien, wenn man die Sulfatlsg. mit Platinelektroden unter Anwendung eines sehr schwachen Stromes elektrolysiert, wobei es teils an der Kathode als Metall, teils an der Anode als Superoxyd auftritt. Zur Entdeckung eines Zinkgehaltes im Kadmium schmilzt man das Metall in einem Porzellantiegel, durchbricht die entstandene Oxydschicht mit einem Glasstabe und beobachtet, ob auf dem zu tage tretenden blanken Metall innerhalb weniger Sekunden bunte Anlauffarben auftreten oder nicht. In letzterem Falle ist Zink zugegen. Zur quantitativen Bestimmung des Zinkes soll man das Kadmium elektrolytisch von der Anode durch eine ganz verd. Säure- oder Salzlsg. zur Kathode wandern lassen, wobei das Zink in Lsg. bleibt und dann von der geringen Menge noch vorhandenen Kadmiums gewichtsanalytisch leicht getrennt werden kann.

Zur Reinigung wurde das Kadmium mit Hilfe konz. Cadmiumsulfatlsgg. elektrolytisch auf Platin- oder Kadmiumbleche übertragen. Die Stromdichte betrug 0,5—1 Amp. pro Quadratdecimeter Anodenfläche. Eine Schwammbildung ist weniger zu befürchten, als beim Zink; um sie sicher zu vermeiden, ist es notwendig, die Lsg. ein wenig sauer zu halten. Wird das so gereinigte Metall zusammengeschmolzen und im Vakuum sublimiert, so erhält man es in Form flacher Nadeln und silberglänzender, sechsseitiger Tafeln. Auf chemischem Wege konnte in solchem Kadmium keine Verunreinigung mehr erkannt werden. (Z. Anorg. Ch. **13**. 157—60. 26/10. [5/6.] Charlottenburg. Physikal.-techn. Reichsanst.) MEYER.

U. Antony u. **A. Lucchesi**, *Über das Verhalten des Goldsulfids gegen Schwefelalkalien.* Die vorliegende Mitteilung ist veranlafst durch die Arbeit von DITTE (**96**. I. 796). Fein gepulvertes Au_2S_2 löst sich in frisch bereitetem, kaltem Natriummonosulfid sofort mit rotbrauner Farbe zu einer geruchlosen Fl., welche sich alsbald entfärbt und den Geruch der Polysulfide annimmt. Um diese Veränderung zu vermeiden, bringen Vff. die rotbraune, frisch bereitete Fl. sofort in kalten absoluten A. Hierbei entstehen zuweilen Krystalle, zuweilen ein Öl. Die Bedingungen der Darstellung der einzelnen Prodd. konnten indessen nicht genau festgestellt werden. Auch das Öl verwandelt sich indessen in Krystalle, welche, mit absolutem A. gewaschen der Formel $Na_3AuS_2(Au_2S + 3Na_2S)$ entsprechen. Diese Krystallmasse giebt Ndd. mit den Lsgg. verschiedener Metallsalze. Mit $AgNO_3$ entsteht die Verb. Ag_3AuS_2 $(Au_2S + 3Ag_2S)$, welche durch HCl zerlegt wird, unter Hinzulassung von Au_2S. Dieselben Resultate erhält man mit Kaliummonosulfid. Demnach scheint sich Au_2S_2

chwefelalkk. zu Sulfoauraten M_3AuS_3 zu lösen, welche aber sehr unbeständig und leicht in die Sulfoaurite M_3AuS_2 übergehen. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 350 16/10. [2/7.] Pisa. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.

Organische Chemie.

V. Meyer und **G. Pavia**, *Über eine weitere Gesetzmäfsigkeit bei di-ortho-substituten aromatischen Carboxylverbindungen.* Es wurde als Gesetz gefunden, dafs zweifache Acetylierung (vorgenommen bei Ggw. von 6 Teilen $AlCl_3$ auf 1 Teil betreffenden Substanz) glatt und nahezu quantitativ verläuft, wenn beide Acetylgruppen zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten müssen, dafs sie jedoch ganz bleibt, wo dies nicht der Fall sein kann. Da, wo eine Acetylgruppe zwischen Methyle treten kann, indessen nach der Konstitution des KW-Stoffes nicht notwendig der Fall sein mufs; kann eine zweimalige Acetylierung, jedoch nur in ganz schränktem Mafse, eintreten. Es ermöglicht also ein beiderseitig in Orthostellung Methyl umgebenes Acetylradikal den Eintritt einer 2. Acetylgruppe. Dem entsprechend lieferten Mesitylen, Durol, Isodurol gegen 100% einer Biacetylverb., ., Toluol, p- und o-Xylol keines und m-Xylol nur geringe Mengen der Biverb. — Das neu dargestelle *Diacetyl-m-xylol* bildet hübsche weifse Krystalle, F. 108°, 306°. — Pseudocumol lieferte unter keinen Umständen ein Biderivat. — *Diacetomesitylen* wurde bei der Destillation als ein stark fluoreszierendes Öl erhalten, welches zu weifsen, langen Prismen erstarrt. Anschliefsend wird noch bemerkt, dafs Übereinstimmung mit obigem aus sym. Triäthylbenzol von GATTERMANN u. FRITZ gut krystallisierendes Diacetylderivat erhalten wurde, eine analoge Verb. ferner JANNASCH und WIGNER aus Äthylmesitylen, und von M. B. BREED aus sitylen und Chloracetyl die gut krystallisierende Verb. $C_6H(CH_3)_3(CO.CH_2Cl)_2$. Es läfst sich also durch die Diacetylierung schon an kleinen Substanzmengen quem feststellen, ob ein 3- oder 4 fach alkyliertes Bzl. Substituenten in 1,3,5-Stellung hält. Bei der guten Krystallisationsfähigkeit der Diacetylkörper reicht 1 g und niger des KW-Stoffes hierzu aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2564—69. 9/11. /10.] Univ.-Lab., Heidelberg.) SCHMITZ-DUMONT.

V. Meyer und **L. Wöhler**, *Über Durolcarbonsäuren.* Zur definitiven Berichtigung der von CLAUS (**96**. I. 366) über diese SS. gemachten Angaben wurden dieselben von neuem dargestellt und untersucht. Die *Carbons.* des *Isodurols* stellte inzwischen GATTERMANN dar, prächtige Krystalle, F. 164° scharf, ergiebt dem Estergesetz entsprechend bei Behandlung nach E. FISCHER keinen Ester. Die *Carbons.* s *Prehnitols* (1,2,3,4-Durol) wurde schon früher von GOTTSCHALK als Krystalle, 165, erhalten, welche Angabe Vff. bestätigen. Dem Estergesetz folgend, lieferte se S. quantitativ Ester. Da die beiden vorstehenden SS. fast gleichen F. zeigen, ist ihre durchgreifende Verschiedenheit in der Esterbildung zur Unterscheidung n hohem Wert. Die *Carbons.* des *festen Durols* zeigte abweichend von der Angabe n JACOBSEN F. 176,5° scharf, dem Gesetz gemäfs gab sie keinen Ester bei Behandlung nach E. FISCHER. Die Darst. dieser S. nach dem Verf. von JACOBSEN behandeln von Durol mit $COCl_2$) giebt nur geringe Ausbeute; eine günstigere wird ach der Methode von GATTERMANN erreicht. Wird hierbei das feste Durol mit arnstoffchlorid und viel überschüssigem $AlCl_3$ längere Zeit in Berührung gelassen, tritt teilweise eine Verschiebung der Methylgruppe ein, und es entsteht neben dem mid der Durolcarbons. das der Prehnitolcarbons. Frei von letzterem wird das Amid er Carbons. des festen Durols erhalten, wenn gleiche Teile (2 g) Durol in CS_2 gel., arnstoffchlorid und $AlCl_3$ unter Eiskühlung gemischt und das Gemisch sofort nach

Entfernung des CS_2 durch viel Eiswasser zers. wird. Das Amid zeigte F. 178° scharf, wonach GATTERMANN's Angabe zu berichtigen. Die Ausbeute nach diesem Verf. ist für Darst. gröfserer Mengen S. zu gering. Man arbeitet zu dem Zweck lieber mit viel $AlCl_3$ (5 g Durol in 25 g CS_2, 4—5 ccm Harnstoffchlorid, 15 g $AlCl_3$) verseift das erhaltene Gemisch der Amide mit verd. H_2SO_4 (1 : 3) u. $NaNO_2$ nach GATTERMANN u. trennt die beiden SS. durch Esterifizieren nach E. FISCHER. Die Durolcarbons. des festen Durols wurde erhalten durch Überführen in den Methylester, 6 stündiges Einleiten von HCl in kochende Lsg. der S. in der 6 fachen Menge Methylalkohol. Der *Methylester* krystallisierte in geruchlosen Blättchen, F. 58° scharf; ist nicht unverseifbar durch Kochen mit alkoh. KOH, wie JACOBSEN angiebt, sondern wird durch Kochen mit konz. alkoh. KOH am Rückflufskühler völlig verseift. Die S. mit CaO destilliert, liefert festes Durol zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2569—73. 9/11 [15/10.] Univers.-Labor. Heidelberg.) SCHMITZ-DUMONT.

C. J. Istrati, *Studie über die Nomenklatur der organischen Chemie (Zusätze, Ergänzungen, neue Vorschläge).* Der Vf. macht im Anschlufs und zur Verbesserung der Beschlüsse der Kongresse von Genf und von Lausanne Vorschläge in betreff der Nomenklatur der KW-stoffe und ihrer Halogenderivate. Die Nomenklatur soll sich einer bestimmten Klassifikation anschliefsen; für die Klassifikation der KW-stoffe wird folgendes Schema vorgeschlagen:

- KW-stoffe
  - acyklisch
    - gesättigt
      - linear
      - verzweigt
        - einfach
        - zusammengesetzt
    - nicht gesättigt
      - linear
      - verzweigt
        - einfach
        - zusammengesetzt
  - cyklisch
    - gesättigt
      - linear
      - verzweigt
        - einfach
        - zusammengesetzt
    - nicht gesättigt
      - linear
      - verzweigt
        - einfach
        - zusammengesetzt

Die Vorschläge, welche von dem Vf. in betreff der Nomenklatur gemacht werden, lassen sich in kurzem Auszug nicht wiedergeben. Durch eine Aufzählung aller KW-stoffe und ihrer Halogensubstitutionsprodd., deren Struktur bekannt ist, wird die vorgeschlagene Bezeichnungsweise erläutert. (Bul. societ. de sciinte fizice **5**. 141 bis 234.) BODLÄNDER.

L. Etaix, *Beitrag zum Studium einiger zweibasischer Säuren.* AUGER hat gezeigt (1890), dafs die Chloride einiger zweibasischer SS. eine unsymmetrische Struktur besitzen. Der Vf. wollte prüfen, wie sich einige von AUGER nicht untersuchte Säurechloride verhalten. Es wurden die Adipins., Pimelins., Korks. und Azelains. untersucht. Für die Darst. der *Adipinsäure* wurde das Verf. von MALAGUTI der Oxydation von Talg geprüft, doch waren die Ausbeuten sehr schlecht. Auch andere Verff., welche vorgeschlagen sind, konnten der schlechten Ausbeute wegen nicht benutzt werden. Dagegen gelang es, nach dem Verf. von BROWN und WALKER durch Elektrolyse des Kaliumsalzes der Äthylbernsteinsäure zunächst Adipinsäureäther und daraus reine Adipinsäure zu gewinnen. Es wurde ein Strom von 10—12 Volt und 3—5 Ampère benutzt. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wurde die Adipinsäure in das Chlorid $C_4H_8(COCl)_2$, übergeführt. Dasselbe ist eine farblose Fl., K_{11}. 125—128° und K_{18}. 130—132°. Durch Dest. läfst sich die Adipins. nicht in das Anhydrid verwandeln. Es gelang aber, das letztere durch die Einw. von Adipinsäurechlorid auf Natriumadipat darzustellen. Dasselbe hat F. 95—100°. Durch Wasseraufnahme geht das Anhydrid sehr leicht in Adipins. über. Mit Bzl. reagiert

das Adipinsäurechlorid in Ggw. von Chloraluminium unter Bildung von Diphenyl-1.6-hexandion-1.6, F. 102—103°. Dasselbe giebt mit Hydroxylamin das Diacetoxim, $\frac{C_6H_5}{HON}>C.(CH_2)_4.C<\frac{C_6H_5}{NOH}$, F. 216—218°. Es geht daraus hervor, dafs das *Adipinsäurechlorid* symmetrische Struktur besitzt, resp. dafs die Benzolverb. ein Diketon ist. Durch Behandlung des Adipinsäurechlorids mit wässerigem Ammoniak wurde das Diamid $(CH_2)_4(CONH_2)_2$ dargestellt. Bei der Einw. von trockenem Ammoniak auf Adipinsäureanhydrid wurde nicht, wie zu erwarten war, das Adipinsäureimid erhalten, sondern die *Adipamsäure*, $(CH_2)_4<\frac{COOH}{CONH_2}$, F. 125—130°, u. daneben Adipamid, F. 220°.

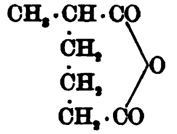
Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei den übrigen SS. erhalten. Da verschiedene Versuche, *Pimelinsäure* darzustellen, schlechte Ergebnisse hatten, wurden dieselben abgebrochen. *Korksäure* wurde durch Oxydation von Ricinusöl dargestellt. Es werden Methoden zur Trennung der Korks. von der Azelaïns. angegeben. Es gelang, aus 100 Tln. Ricinusöl 15 Teile Korks., F. 118—120°, zu gewinnen. Das durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf die Korks. erhaltene *Suberylchlorid* hat K_{15}. 162—163°. Das *Suberylanhydrid*, $(CH_2)_6<\frac{CO}{CO}>O$, hat F. 65—66°. Durch Einw. von Bzl. auf das Chlorid in Ggw. von Aluminiumchlorid entsteht *Dibenzoylhexan*, $(CH_2)_6(COC_6H_5)_2$, F. 83—85°. Dasselbe giebt das bei 192—193° schm. Diketoxim. Bei der Darst. des Dibenzoylhexans entsteht das Nebenprod. *Benzoylheptylsäure*, $C_6H_5.CO(CH_2)_6COOH$, F. 78°. Das Diamid der Korks. hat F. 216°. Bei der Einw. von trockenem Ammoniakgas auf das Anhydrid der Korks. entsteht nicht das Imid, sondern das Amid u. die *Suberamsäure*, $NH_2CO.(CH_2)_6COOH$, F. 125—127°.

Die neben der Korks. aus Ricinusöl gewonnene *Azelaïnsäure*, $(CH_2)_7(CO_2H)_2$, hat F. 106—108° und bildet ein Chlorid vom K_{18}. 165° und K_{85}. 180—183°, und ein bei 56—57° schm. Anhydrid. Das *Dibenzoylheptan*, $(CH_2)_7(COC_6H_5)_2$, hat F. 44° u. bildet ein Diketoxim, welches nur als farbloses Öl gewonnen und nicht gereinigt werden konnte. Auch die Azelaïns. bildet kein Imid, sondern geht bei der Einw. von Ammoniakgas auf das Anhydrid in das Diamid der Azelaïns., F. 172°, und in *Azelamsäure*, $NH_2CO(CH_2)_7COOH$, F. 93—95°, über. Auch das Anhydrid der *Sebacylsäure* giebt bei Behandlung mit Ammoniak kein Imid, sondern das Diamid, F. 208°, und *Sebamsäure*, $NH_2CO(CH_2)_8COOH$, F. 170°. — Die Anhydride der drei Säuren nehmen sehr begierig W. auf, am unbeständigsten ist das Anhydrid der Adipins., am beständigsten das der Azelaïns. Alle dargestellten Körper lassen sich schwer durch Krystallisation reinigen. Von den zweibasischen SS. geben leicht Anhydride die Bernsteins., Brenzweins., Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, unsymmetrische Dimethyl-, Methyläthyl- und Tetramethylbernsteinsäure. Nur unter der Einw. der Chloride auf die Salze oder von Acetylchlorid auf die SS. geben Anhydride, die Glutarsäure, die beiden Dimethylglutarss., die Trimethylglutars., die Adipins., Korks., Azelaïns. und die Sebacins. Gar keine Anhydride geben Oxals., Malons., Dimethyl-, Diäthyl-, Methyläthyl-, Propyl- und Isopropylmalons. In den ersten beiden Reihen sind die SS. nach zunehmender Leichtigkeit der Anhydridbildung geordnet. Die Säuren der ersten Gruppe sind sämtlich substituierte Bernsteinsäuren, und bei ihnen nimmt die Leichtigkeit der Anhydridbildung mit dem Molekulargewicht zu. (Ann. Chim. Phys. [7.] 9. 356—409. November.) BODLÄNDER.

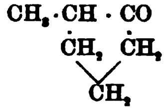
C. Montemartini, *Über das Anhydrid der α-Methyladipinsäure und über 2-Methylpentamethylenketon.* Wird α-Methyladipinsäure mit Acetylchlorid erwärmt, so entsteht wahrscheinlich das Anhydrid I., da sich bei der Rk. HCl entwickelt. Das Anhydrid nimmt sehr leicht wieder W. auf u. zers. sich bei der Dest. Daher wurde dasselbe nicht rein dargestellt. Die Prodd. der Zers. bei der Destillation sind CO_2 u.

wahrscheinlich das Keton II. Es gelingt, das Semicarbazon des letzteren, F. 189°, darzustellen. Um das Keton zu identifizieren, wird dasselbe durch Destillation von α-Methyladipins. mit Ätzkalk dargestellt. Hierbei entsteht in der That *2-Methyl-*

I.



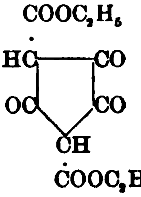
II.



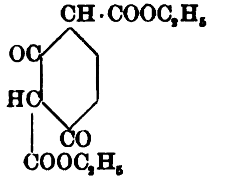
pentamethylenketon (II.), K. 142—144°, dessen Semicarbazon rein bei 171° schmilzt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 228—31. 20/9. Rom. Chem.-pharm. Univ.-Institut.) Fromm.

Enrico Rimini, *Über einige neue Synthesen homocyklischer Verbindungen.* Vf. kondensiert nach der Methode von Claisen mittels Natriumalkoholats Acetondicarbonsäureester mit anderen Estern. — Bei Verwendung von Oxalester tritt schon in der Kälte Rk. ein, und man erhält eine Verb. von sauren Eigenschaften, welche sich bei 140° zu zersetzen anfängt und der Formel I. eines *Triketopentamethylen-m-dicarbonsäureesters* entspricht. Mit Hydroxylamin entsteht aus diesem Triketoderivat ein Prod. $C_9H_{12}NO_8$, und nicht das erwartete Trioxim. — Malonsäureester wirkt bei dieser Rk. schwieriger; es mufs auf 120° im Ölbade bis zu völliger Austreibung des A. erwärmt werden. Hierbei entsteht dann *Triketohexamethylen-m-dicarbonsäureester* (II.), F. 100—101°. — Ein Heptamethylenderivat auf diesem Wege darzustellen, gelingt nicht. Bei der darauf abzielenden Rk. wird Bernsteinsäureester verwendet, es entwickeln sich indessen Gase und die Alkalilsg. der entstandenen Prodd. enthält drei Verbb., nämlich Succinylobernsteinsäureester, F. 126°, abgeschieden durch CO_2, einer Verb. $C_9H_{10}O_4$, F. 98°, abgeschieden durch Essigs., u. eine Verb. $C_7H_8O_4$, F. 186—187°, abgeschieden durch HCl. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 374—80. 10/16. [12/7.] Bologna.) Fromm.

I.



II.

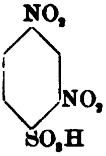


Karl Keiser, *Über das Teerthioxen.* In Anschlufs an frühere Arbeiten (**95**. II. 482; Kitt **95**. II. 484) wurde unters., ob das Teerthioxen gleich dem Teerxylol aus verschiedenen Isomeren besteht. Durch Darst. verschiedener Thioxensulfamide konnte diese Frage im bejahenden Sinne entschieden werden. — *Monobromthioxen*, $C_4(CH_3)_2SHBr$. Das ca. 5% Thioxen enthaltende Rohöl wurde mit der berechneten Menge Br, in W. gel., geschüttelt und wiederholt mit Wasserdämpfen fraktioniert, wobei zuerst das Xylol, dann das Bromderivat als schweres Öl überging. Letzteres wurde behufs weiterer Reinigung mit alkoh. KOH gekocht und wieder fraktioniert, K. 204—207°. *Monobromthioxensulfosäure* wurde wie die Bromthiophensulfos. durch Eintragen des Monobromthioxens in stark abgekühlte, schwach rauch. H_2SO_4 (10fache Menge; Töhl und Schultz **94**. II. 973) erhalten. Die rohe S. wurde in das Bleisalz und dieses mit Soda in das Na-Salz übergeführt. Aus letzterem konnte durch Schütteln mit frischem Na-Amalgam in konz. wss. Lsg., Neutralisieren mit HCl und Eindampfen *thioxensulfosaures*, Na, gemischt mit NaCl und NaBr gewonnen werden. Dieses Gemisch, scharf getrocknet und pulverisiert, gab, mit ebenso viel PCl_5 verrieben etc., das *Thioxensulfosäurechlorid*, $C_4(CH_3)_2SHSO_2Cl$, als gelbliches, stechend riechendes Öl, welches, mit viel $(NH_4)_2CO_3$ kalt verrieben, ein gelbliches Gemisch

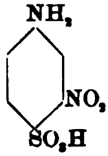
bildete, das mit k. W. dekantiert und ausgewaschen wurde. Der Rückstand wurde in h. W. gel., mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus der erkalteten Lsg. schied sich zuerst ein *Thioxensulfamid*, $C_4(CH_3)_2SHOC_2NH_2$, F. 264°, feine Nädelchen, ab; dann ein zweites vom F. 258°, seidenglänzende Nadeln. Aus der dann zur Hälfte eingedampften Lsg. wurde ein drittes Sulfamid, F. 225° (? nicht analysiert), erhalten, und schließlich aus der stark eingeengten Mutterlauge ein viertes (nicht analysiert), F. 135°, welches dem aus p-Thioxen von KITT dargest. Sulfamid entsprach. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2560—64. 9/11. [13/10.] Heidelberg. Univ.-Lab.) v. SODEN.

R. Nietzki und **G. Helbach**, *Über die Einwirkung von Alkalisulfit auf m-Dinitrobenzol.* Erhitzt man 85 g m-Dinitrobenzol mit 800 ccm einer Lsg. von neutralem Natriumsulfit, die 250 g im Liter enthält, so geht das Dinitrobenzol in Lsg., u. aus derselben wird durch Salzsäure eine *Nitranilinsulfosäure*, $C_6H_6N_2SO_5$, gefällt. Dieselbe ist fast unl. in W., wird durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 180° in m-Nitranilin und Schwefelsäure gespalten und durch salpetrige S. in eine fast unl. Diazoverb. übergeführt. Durch Kochen der letzteren mit A. und Reduktion der Nitrogruppe wurde o-Amidobenzolsulfos. erhalten. Die von E. und W. ERDMANN dargestellte Dinitrobenzolsulfos., Formel I., wird durch partielle Reduktion in die von den Vff. erhaltene Säure verwandelt. Da die Nitrogruppe zur Sulfogruppe in o-Stellung steht, hat die von den Vff. dargestellte S. die Formel II. Durch Reduktion geht sie in *m-Phenylendiaminsulfosäure*, $C_6H_8N_2SO_3$, über, die farblose, rhombische Tafeln bildet und durch salpetrige S. in einen Farbstoff der Phenylenbraunreihe umgewandelt wird. Eine aus der S. dargestellte *Nitrohydrazinsulfosäure* giebt ein Chlorhydrat (Formel III.).

I.



II.



III.

$$HSO_3C_6H_3\langle\begin{matrix}NO_2\\NH.NH_2.HCl\end{matrix}$$

Durch Kochen der Diazonitrobenzolsulfosäure wurde die *Nitrophenolsulfosäure* ($OH : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 4$) dargestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2448 bis 2450. 9/11. Basel.) BODLÄNDER.

C. Paal u. **L. Mohr**, *Über einige Derivate des m-Dijod-p-oxybenzaldehyds* (vgl. **95**. II. 1076). Der Dijodoxybenzaldehyd wird bei der Einw. von Natriummethylat bei 200° nicht ganz von Jod befreit; die entstehenden Prodd. werden nicht näher untersucht. Der Dijodoxybenzaldehyd bildet ein in wss. Alkalien, in Methylalkohol und A. wl. Natriumsalz und ein in W. unl. Silbersalz. Durch Oxydation in alkal. Lsg. mit Kaliumpermanganat erhält man die von PELTZER beschriebene m-Dijod-p-oxybenzoës., F. 237°, mit Hydroxylamin bildet der Aldehyd *m-Dijod-p-oxybenzaldoxim*, Nadeln aus A., F. 203°, analog ein Phenylhydrazin, F. 160°. Mit Anilin entsteht aus diesem Aldehyd *m-Dijod-p-oxybenzylidenanilin*, welches bei 100° Krystallalkohol verliert und bei 169° schmilzt. Analog entstehen ein Toluidinderivat ohne Krystallalkohol, F. 189°, ein α-Naphtylaminderivat, F. 156°, ein β-Naphtylaminderivat, F. 165°. Mit Aceton kondensiert sich der Aldehyd in Ggw. von konz. KOH zu *m-Dijod-p-oxybenzylidenaceton*, F. 168°, analog mit Aldehyd zu *m-Dijod-p-oxyzimmtsäure*, F. 245°, deren Methylester bei 107° schm., und deren Silbersalz unl. in W. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2302—7. 26/10. [1/10.] Erlangen. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

P. Friedländer u. **R. Löwy**, *Über Flavonderivate. III.* Die von FRIEDLÄNDER und RÜDT (**96**. I. 1105) angenommene Zugehörigkeit der Kondensationsprodukte aus

Benzaldehyden mit o-Oxyacetophenonchloriden zu den Flavonderivaten ist durch v. Kostanecki und Kesselkaul (**96**. II. 485) bestritten worden, weil die Farbenrk. dieser Prodd. mit konz. Schwefelsäure eine andere sei, als die der bekannten Oxyxanthone und Oxyflavone, und weil die neutralen Diäthyläther dieser Verbb. gelb, die der Oxyxanthone und Oxyflavone weifs seien. Auf diese Unterschiede legen die Vff. um so weniger Wert, als auch die zweifellos analogen substituierten Flavonderivate erhebliche Farbenunterschiede zeigen. So l. sich das Kondensationsprodukt von Chlorgallacetophenon mit Piperonal in konz. Schwefels. nicht, wie die übrigen Verbb., orange, sondern fuchsinrot, und die Diacetylverb. dieses Körpers ist gelb, die der anderen weifs. Der Umstand, dafs die von den Vff. dargestellten Prodd. beim Erhitzen mit Natronlauge 12—14% Acetophenon geben, spricht sehr für ihre Zugehörigkeit zu den Flavonderivaten; auch das Chrysin wurde durch v. Kostanecki nur deshalb für ein Dioxyflavon angesehen, weil es Acetophenon abspaltet, und zwar nur 5—6%.

Zur Darst. der nachstehend beschriebenen Flavonderivate wurden gleiche Moleküle Chlorgallacetophenon und der Benzaldehyde in W. oder verd. A. gel. und mit etwas konz. Kalilauge versetzt. Der Fortgang der schon in der Kälte erfolgenden Rk. läfst sich an der Farbenänderung verfolgen. Durch Ansäuern wurden die Kondensationsprodd. gefällt und aus A. oder Eg. umkrystallisiert. Durch alkalische oder saure Kondensation der Benzaldehyde mit Anhydroglykopyrogallol wurden identische Prodd. erhalten. Das *Kondensationsprodukt aus Chlorgallacetophenon und Benzaldehyd* giebt ein Bariumsalz, $(C_{15}H_9O_4)_2Ba$, eine farblose Dibenzoylverb., $C_{15}H_8O_4 \cdot (COC_6H_5)_2$, F. 192,5—194°, einen hellgelben Monomethyläther, F. 158°, und einen hellgelben Dimethyläther, F. 148—149,5°. Das *Produkt aus Chlorgallacetophenon und Salicylaldehyd*, $C_{15}H_{10}O_5$, l. sich in konz. Schwefels. orange, krystallisiert aus verd. A. in gelben Nadeln, F. 214—216°, und giebt eine Triacetylverb., F. 160°, die in seidenglänzenden, weifsen Nadeln krystallisiert. Das *Produkt aus Chlorgallacetophenon und m-Oxybenzaldehyd*, $C_{15}H_{10}O_5$, krystallisiert aus A. in gelben Nadeln, F. 221—223°, und bildet ein farbloses, bei 166—167° schm. Triacetylderivat und ein farbloses, in A. fast unl. Tribenzoylderivat, F. 173°. Die *Kondensation von p-Oxybenzaldehyd mit Chlorgallacetophenon* verläuft nicht ganz so glatt wie in den anderen Fällen; das Prod. $C_{15}H_{10}O_5$ hat gelbe Farbe und F. 220° und bildet ein farbloses Triacetylderivat, F. 199—201°. Das *Kondensationsprodukt aus Chlorgallacetophenon und m-Nitrobenzaldehyd* bildet rotgelbe, sehr gut krystallisierende Nadeln, F. 219 bis 221°, und ein farbloses, bei 218—219° unter Gelbfärbung schm. Acetylderivat. Das nach dem Patent von Zierold dargestellte *Dimethyl-p-amidobenzaldehyd* giebt mit Chlorgallacetophenon ein Kondensationsprod. $C_{15}H_9O_4N(CH_3)_2$, welches dunkelrote, swl., „rhomboedrische Täfelchen", F. 203°, bildet, die sowohl in SS., wie in Alkalien l. sind und eine in hellroten Nadeln, F. 182°, krystallisierende Acetylverb. liefern. Aus *Dichlorbenzaldehyd* und *Chlorgallacetophenon* wurde ein gelbes Kondensationsprod. erhalten, das bei 210° unter Zers. schm. und ein farbloses, bei 189 bis 191° unter Zers. schm. Acetylderivat liefert. *Piperonal* reagiert mit *Chlorgallacetophenon* unter Bildung eines wl., rotgelben Kondensationsprod., $C_{16}H_{10}O_6$, F. 221°, das sich in konz. Schwefels. mit fuchsinroter Farbe l. Die Diacetylverb. und die Dibenzoylverb., F. 178°, bilden deutlich gelb gefärbte Nadeln. Auch mit *Furfurol* reagiert *Chlorgallacetophenon* wie mit den aromatischen Aldehyden. Das Kondensationsprod. $C_{13}H_8O_5$ bildet gelbe Nadeln, die bei 224—225° unter Bräunung schm., sich in konz. Schwefels. mit gelbroter Farbe l. und eine blafsgelbe, bei 201° schm. Diacetylverb. liefern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2420—35. 9/11. Wien. Technolog. Gewerbemuseum.) Bodländer.

S. Gabriel und **Georg Giebe**. *Über die Einwirkung des Glykokolls auf Aceto-*

phenon-o-carbonsäure. Da die Acetophenon-o-carbons. zur Darst. ringförmiger Verbb. sehr geeignet ist, so haben Vff. Glykokoll darauf einwirken lassen. Es entstand aber nicht, wie erwartet, ein Isocarbostyrylderivat, sondern nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}{COCH_3 \atop COOH} + H_2N\cdot CH_2COOH = 2H_2O + C_6H_4{<}{C:CH_2 \atop CO}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

die *Methylenphtalimidylessigsäure,* deren Konstitution durch die folgenden Versuche dargelegt wird.

I. Darstellung der Methylenphtalimidylessigsäure erfolgte durch Erhitzen eines Gemenges äquimolekularer Mengen Glykokoll und Acetophenoncarbons. auf 160°, breite Säulen (aus A. oder Eg.), F. 199—200°, unl. in A., Ä., Eg., Bzl., unl. in Chlf., Lg., sd. W., l. in Alkalien und NH_3. — Ag-Salz, $C_{11}H_8O_3NAg$, weiße Nadeln. — Außerdem wurden eine Reihe anderer Salze dargestellt.

II. Destillation der Methylenphtalimidylessigsäure im Vakuum führte zur Bildung von *Methylenphtalimidin,* F. 52—55° (vgl. Gabriel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2451). Zum Nachweis dieses Prod. wurde das Oxybromid, $C_{10}H_{10}NO_2Br$, F. 125—127°, dargestellt. Die Bildung des Methylenphtalimidins erfolgt auch beim Eindampfen der Lsg. von Acetophenoncarbons. und Methylamin:

$$C_6H_4{<}{COCH_3 \atop COOH} + NH_2CH_3 = 2H_2O + C_6H_4{<}{C:CH_2 \atop CO}{>}N\cdot CH_3.$$

Eine analoge Rk. findet beim Erhitzen von o-Acetophenoncarbons. mit Benzylamin unter Bildung von *Methylenphtalbenzylimidin,* Prismen, F. 122°, statt, welches auch aus *Acetophenon-o-carbonsäureäthylester,* farblose Fl. K. 279°, und Benzylamin erhalten wird.

III. Esterifizierung der Säure $C_{11}H_9NO_3$ führte zum *Methylenphtalimidylessigsäuremethylester,* weiße Nadeln, F. 105—106°, unl. in Ä. u. Bzl., sll. in Chlf., A., Methylalkohol. Der gleiche Ester entsteht beim Erhitzen von Glykokollmethylester mit Acetophenoncarbons. auf 150°. Bei Darst. der Methylenphtalimidylessigs. bleibt also die COOH-Gruppe des Glykokolls unangegriffen.

IV. Reduktion der Säure $C_{11}H_9NO_3$. Mittels Na-Amalgam wird aus der Methylenphtalimidylessigs. die *Methylphtalimidinessigsäure* (II), dicke weiße Nadeln (aus W.), F. 124°, erhalten. Wasserfrei zeigt die S. den F. 162—162,5°, ist unl. in Bzl., Lg., Chlf.; kryst. Bromide konnten weder aus Methylenphtalimidylessigs., noch aus deren Estern erhalten werden.

V. Destillation der Methylphtalimidinessigsäure. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck entsteht unter Gasentw. das *α-n-Dimethylphtalimidin* (III.), blaues Öl, aus welchem nur ein sehr veränderliches Chlorhydrat, zu gewinnen war. Pikrat u. Chloroplatinat entsteht gleichfalls nicht, dagegen ein Goldsalz, $(C_{10}H_{11}ON)_2H.AuCl_4$, rhombische Tafeln, F. ca. 163°. — Die Formel des vorstehenden Dimethylphtalimidins wurde durch Darst. desselben Prod. aus *Phtalmethimidinessigsäure* (I.) bestätigt. Die letztere S. wurde einerseits dadurch gewonnen, daß Phtalmethimidylessigs. durch Wasserabspaltung aus Benzoylessig-o-carbonsäuremethylamid:

$$C_6H_4{<}{CO\cdot CH_2CO_2H \atop CONH\cdot CH_3} = H_2O + C_6H_4{<}{C:CH\cdot CO_2H \atop CO\cdot N\cdot CH_3}.$$

dargestellt und mit Na-Amalgam reduziert wurde, andererseits dadurch, daß Benzoylessig-o-carbonsäuremethylamid direkt reduziert wurde:

I.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CH_2CO_2H\\CO\cdot NH\cdot CH_3\end{matrix} + H_2 = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\CO\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}>.$$

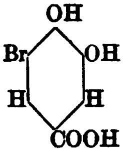
Bei beiden Verff. wurden identische Prodd. erhalten, die S. krystallisiert mit 1 Mol. H_2O, ist ll. in A., wl. in Ä. und W., unl. in Bzl., F. der wasserfreien Säure 174—175°. Bei der Dest. ergab diese S. wie die isomere Methylphtalimidinessigs. ein basisches Öl, welches dasselbe Au-Salz wie oben lieferte.

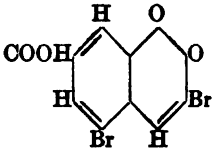
II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH\cdot CH_3\\CO\end{matrix}>N\cdot CH_2CO_2H + H_2O$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)H\\CO\end{matrix}>N.CH_3$ IV. $C_6H_4<\begin{matrix}CH.CH_2.C_6H_5\\CO\end{matrix}>NH$

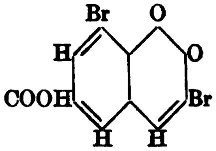
Reduktion des Desoxybenzoïncarbonsäureamids. Anhangsweise berichten Vff. über Anwendbarkeit der obigen Reduktion von Benzoylessigcarbonsäuremethylamid auf das Oxybenzoïncarbonsäureamid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\CONH_2\end{matrix}$. Es wurde dabei *Benzylphtalimidin* (IV.), F. 135—136° (vergl. GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1262 und **20**. 2864) erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2518—25. 9/11. [27/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) HESSE.

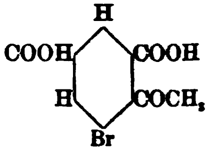
Rud. Wegscheider, *Zur Theorie der Esterbildung.* Eine Prioritätsreklamation gegenüber A. ANGELI (**96**. I. 787; vgl. auch die Arbeit des Vf.'s **95**. I. 875). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2301. 26/10. [1/10.] Salzburg.) FROMM.

Th. Zincke und **Br. Francke.** *I. Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Bromprotocatechusäure. Überführung in 3,5-Dibrom-β-naphtochinon-7-carbonsäure.* Monobromprotocatechus., I., geht durch Oxydation nicht in das entsprechende Chinon über, sondern wird vielmehr durch HNO_3 in Oxals., CO_2, ein bisher noch nicht untersuchtes Öl und in ein Bromcarboxyl-β-bromnaphtochinon, $C_{11}H_4Br_2O_4$, verwandelt, d. h. neben der Oxydation verläuft eine Synthese. Für die Verb. $C_{11}H_4Br_2O_4$

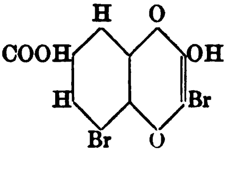
I.


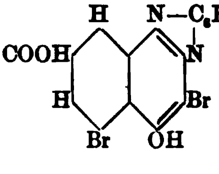
II.


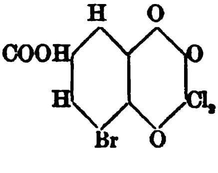
III.


IV.


sind die Formeln II. und III. möglich; die vorliegende Unters. entscheidet für die Formel II. einer *3,8-Dibrom-β-naphtochinon-7-carbonsäure.* Wird zur Oxydation statt der freien S. deren Ester verwendet, so hat die Synthese nicht statt. Die Entscheidung für die Formel II. wird getroffen durch Auffindung eines Abbauprodukts $C_6H_2Br\begin{cases}COOH\\COOH\\CO.CH_3\end{cases}$, welches ein Acetobromderivat der Isophtals. oder Terephtals. sein konnte. Da dieses Acetobromderivat aber bei der Veresterung mit Methylalkohol u. HCl den neutralen Ester liefert, kann ihm nur die Formel IV. zukommen, woraus

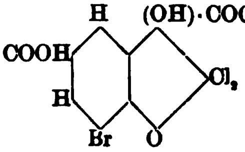
V.


VI.


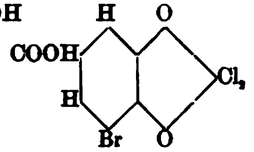
VII.


für die S. $C_{11}H_4Br_2O_4$, Formel II. folgt. — Gegen Alkali reagiert die Bromnaphtochinoncarbons. in zwei Richtungen, nämlich erstens ganz wie Brom-β-naphtochinon, indem sich das Oxyderivat V. bildet, welches das Eurhodol VI. liefern kann. Durch Chlor geht II. in das Triketodichlorderivat VII. über, welches durch Alkali in eine Hydrindenoxycarbons. VIII. gespalten wird. Letztere kann zu dem Diketohydrinden IX. oxydiert und dieses wieder zu substituierten Acetophenoncarbonsäuren, z. B. X., gespalten werden, aus welchen durch weitere Spaltung *Bromtrimellithsäure* XI. resultiert. — Die Bromnaphtochinoncarbons. liefert aber mit Alkali noch ein zweites

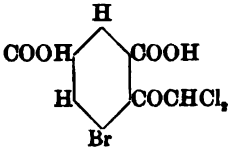
VIII.



IX.

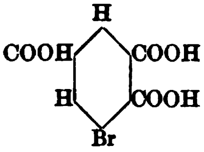


X.

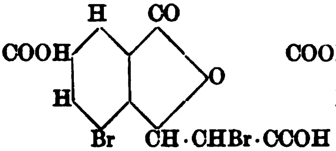


Spaltungsprod., nämlich eine zweibasische Laktons. $C_{11}H_6Br_2O_6$, welcher nach ihrem Verhalten die Formel XII. gegeben wird. Beweisend für diese Formel ist ihre Überführbarkeit in die Bromtrimelliths. XI. durch Chlorkalk; der Übergang der Laktonsäure selbst durch Barytwasser in die Acetobromisophtals. IV. beweist die Formel des Ausgangsmaterials. Diese Spaltung durch Ätzbaryt soll so verlaufen, dafs XII. in XIII., dann in XIV., dieses in XV. und das letztere in IV. verwandelt wird.

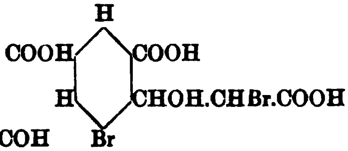
XI.



XII.

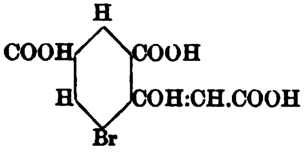


XIII.

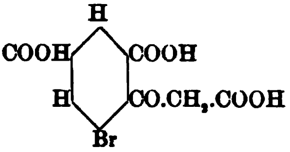


Wird an die Verb. $C_{11}H_4Br_2O_4$ (II.) Chlor addiert, so erhält man ein Chlorprod., XVI., welches ebenso leicht, wie es entsteht, in die Hydrindenoxycarbonsäure, XVII., gespalten wird. Verb. XVII. kann durch Oxydation in das Ketohydrinden, XVIII., letzteres durch Alkali in ein Indenderivat, XIX., verwandelt werden. Kocht man die Verb. XVII. mit W., so entsteht gleichfalls ein Indenderivat, XX. Beide Indenderivate, XIX. und XX., addieren Chlor und gehen in Hydrindenderivate über.

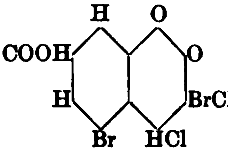
XIV.



XV.



XVI.

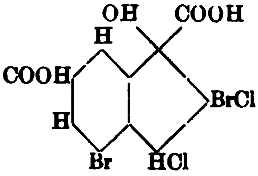


Durch Erhitzen mit H_2SO_4 geht die Verb. XVI. in das Chloroxyderivat XXI. über, welches ein Analogon von V. ist und wie dieses durch Chlorierung in VII. verwandelt werden kann. Wird die Verb. VII. für sich erhitzt oder mit $SnCl_2$ behandelt, so verliert sie Bromchlor und verwandelt sich in das Produkt XXII., ein Analogon von III.

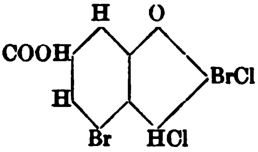
Experimenteller Teil: Monobromprotokatechus. wird in kleinen Portionen mit eiskalter HNO_3 und nach Beendigung der Rk. mit Eiswasser versetzt. Hierbei entsteht ein braunes, in Ä. l. Öl und Oxals., welche in den Mutterlaugen bleiben, u.

3,5-Dibrom-β-naphtochinon-7-carbonsäure (II.), sll. in Aceton, l. in A. und sd. Eg., wl. in Ä., Chlf., Bzl., dunkelrote Nadeln, F. 253—254°, aus h. Eg., welche durch Zinnchlorür in Eg.-Lsg. in das entsprechende Hydrochinon übergeführt wird. Die Diacetylverb. dieses Hydrochinons schm. bei 239°. Mit o-Phenylendiamin bildet die Dibromnaphtochinondicarbonsäure in Eisessiglösung *Dibromnaphtazincarbonsäure*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C_{10}H_2Br_2COOH$. Sowohl die Dibromnaphtochinoncarbons., als auch ihr Hydrochinon geben bei der Behandlung mit NaOH neben oben erwähntem Lakton die *3,5-Dibromoxynaphtochinon-7-carbonsäure* (V.), ll. in A., wl. in Eg., Ä., Bzl., Chlf., kleine Nadeln aus Eg., welche sich bei 281° zers. und Krystall-Eg. enthalten. Die Verb. V. bildet mit o-Phenylendiamin das Eurhodol VI., feine, rote Nadeln aus alkoh. NH_3 durch SS. gefällt. — Wirkt Chlor auf die Verb. V. in Chlf.-Lsg., so wird Chlor addiert und HCl abgespalten und in der Hauptsache Dibrommonochlortriketohydronaphtalincarbonsäure gebildet. Diese Verb. wurde nicht rein erhalten.

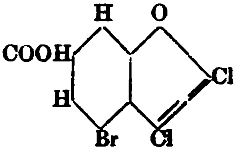
XVII.



XVIII.

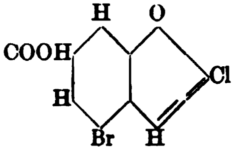


XIX.

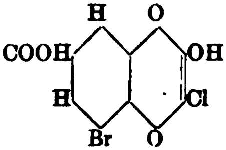


Chloriert man aber V. in Eg.-Lsg. oder besser Verb. XXI. in Chlf.-Lsg., so entsteht *5-Monobrom-3-dichlor-1,2,4-triketohydronaphtalin-7-carbonsäure* (VII.), farbl. Nadeln aus Ä.-Bzn., welche bei 160° sintern, dann schm. bei 200° verkohlen und durch W. schon beim Stehen in *4-Brom-6-carboxyl-2-dichlor-3-ketohydrinden-1-oxycarbonsäure* (VIII) übergehen. Verb. VIII. krystallisiert aus h. verd. HCl mit $3H_2O$, mit $1H_2O$ aus HNO_3 und verkohlt bei 215°; ihr Dimethylester schm. bei 168—169°. Durch Chromsäurelsg. wird Verb. VIII. zum Teil zu Bromtrimelliths., in der Hauptsache zu *4-Brom-6-carboxyl-2-dichlor-1,3-diketohydrinden* (IX.), ll. in Eg.-Aceton, wl. in A., fast unl. in Ä., Bzl., Bzn. und in SS., F. 280°, oxydiert. Wird die letztgenannte Verb. in Soda gel., so verwandelt sie sich in das Salz einer neuen S., welche durch

XX.

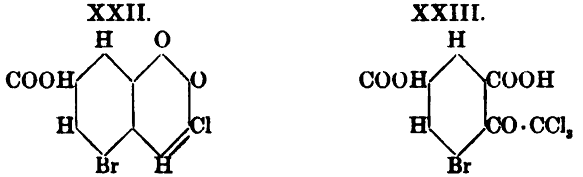


XXI.



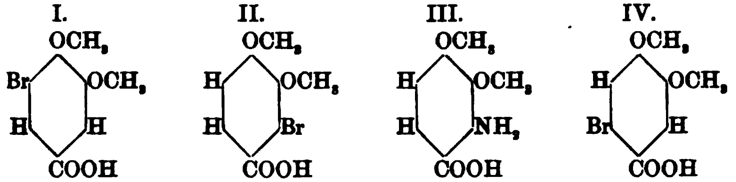
HCl abgeschieden werden kann; diese S. ist *4-Dichloraceto-5-bromisophtalsäure* (X.) und schm. bei 226—227°. Wird Verb. IX. aber mit Chlorkalk behandelt, so entsteht *4-Trichloraceto-5-bromisophtalsäure* (XXIII.), welche bei 220° sintert, bei 235° schm., mit HCl u. Methylalkohol den neutralen Methylester F. 169° liefert u. mit Alkali Chlf. abspaltet. *Bromtrimellithsäure* (XI.), F. 237°, entsteht fast aus allen schon beschriebenen Verbb.; wichtig ist ihre Entstehung aus Verb. XXIII, ferner aus dem Lakton XII.; am besten erhält man sie durch Oxydation von V. oder XXI. mit Kaliumpermanganat. Die Bromtrimelliths. liefert mit HCl und Methylalkohol bei Eiskühlung einen sauren Dimethylester, F. 130—131°, über ihr Silbersalz einen neutralen Trimethylester, F. 110°. — Wird Dibromnaphtochinoncarbonsäure (II.) in Eg.-Lsg. mit Chlor behandelt, so wird Chlor addiert, und es entsteht *3,5-Dibrom-3,4-dichlor-1,2-diketohydronaphtalin-7-carbonsäure* (XVI.), welche mit H_2O krystallisiert u. dasselbe

bei 100° verliert, um bei ca. 150° zu schmelzen. *3-Chlor-5-bromoxynaphtochinon-7-carbonsäure* (XXI.) entsteht aus der vorher beschriebenen leicht durch Reduktion, am besten durch Lösen derselben in h. Eg., Hinzufügen von H_2SO_4 u. vorsichtigem Erhitzen. Verb. XXI. schm. über 290°. Durch Soda wird Verb. XVI. in *2,4-Brom-2,3-dichlor-6-carboxylhydrinden-1-oxycarbonsäure* (XVII.), F. 242°, verwandelt, welche wieder durch Chroms. in Eg.-Lsg. zu *2,4-Dibrom-2,3-dichlor-6-carboxyl-1-ketohydrinden* (XVIII.), F. 205—206°, oxydiert wird; die letztere Verb. XVIII. wird durch Soda in *4-Brom-2,5-dichlor-6-carboxyl-1-ketoinden* (XIX.) verwandelt. Kocht man Verb. XVII. mit W., so findet eine innere Oxydation statt, und man erhält *4-Brom-2-chlor-6-carboxyl-1-ketoinden* (XX.), welches bei 250° verkohlt und durch Chlor in 4-Brom-(2,2)-3-trichlor-6-carboxyl-1-ketohydrinden, F. 230°, übergeführt wird. — Das *Lakton der 4-α-Brom-β-oxypropion-5-bromisophtalsäure* (XI.) entsteht, wie oben erwähnt,



neben II., wird aus HNO_3 oder HCl krystallisiert, schm. bei 224°, wird dann wieder fest und schm. bei 280° wieder, ist sll. in Ä., Aceton und Eg., wl. in Chlf. und Bzl., liefert einen Dimethylester, F. 168°, wird durch HJ bei 160° in das Lakton der 4-β-Oxypropion-5-bromisophtals., F. 275—276°, deren Dimethylester bei 102° schm., verwandelt, durch Natriumamalgam aber in as-Propionisophtals., F. 265—266°, übergeführt. Durch Kochen von Verb. XII. mit der berechneten Menge Ätzbaryt entsteht *4-Aceto-5-bromisophtalsäure* (IV.), F. 224—225°, welche bei der Esterifizierung quantitativ den Dimethylester, F. 114—115°, liefert und deshalb nach Formel IV. konstituiert sein mufs. Wird die Acetobromisophtals. mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht *as-Äthylisophtalsäure*, F. 266—267°. (LIEBIG's Ann. **293**. 120—75. [6/8.] Marburg. Chem. Lab.) FROMM.

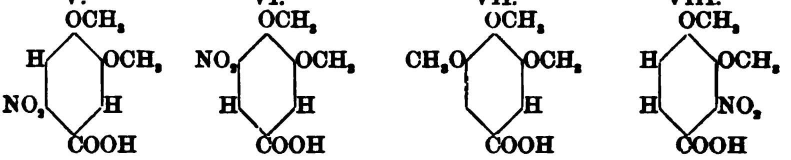
Th. Zincke und **Br. Francke**, *II. Über Bromprotokatechusäuren und die drei isomeren Brom- u. Nitroveratrumsäuren.* Um die Stellung des Broms in der Bromprotokatechus. zu ermitteln, wird dieselbe in die entsprechende Bromveratrumsäure übergeführt. Für diese ergiebt sich aus dem Folgenden die Formel I. Die Formel II., welche der ersteren Verb. vielleicht noch hätte zukommen können, wird dadurch ausgeschlossen, dafs eine mit der ersten nicht identische Verb. aus der Amidodimethoxybenzoësäure, III., dargestellt wird, der unbedingt Formel II. zukommen mufs. Da die Bromveratrums., welche durch direktes Bromieren von Veratrums. entsteht, weder mit I., noch mit II. identisch ist, so kann ihr nur die dritte mögliche Formel



IV. zukommen. — Wird Veratrums. direkt nitriert, so entsteht eine Nitroveratrumsäure, welcher die Formel V. zukommt; denn dieselbe kann auf bekanntem Wege in Verb. IV. übergeführt werden. Ausgehend vom Nitroeugenol erhält man durch

Methylierung u. Oxydation eine zweite Nitroveratrums., welche der Formel VI. entspricht; denn dieselbe kann auf bekanntem Wege in Verb. I. übergeführt und auch in den Trimethyläther der Gallussäure (VII.) verwandelt werden. Demnach bleibt für die dritte Nitroveratrumsäure, welche TIEMANN u. MATSMOTO aus Acetylvanillinsäure dargestellt haben, nur noch die Formel VIII. übrig.

V. VI. VII. VIII.



5-Bromprotokatechusäure entsteht bei 12—16° durch Einw. von Brom auf Protokatechus. in Eg.-Lsg., bildet Nädelchen aus W. oder Eg., F. 224°, wird durch Brom in Eg.-Lsg. beim Erwärmen in Tribromprotokatechus. und Tetrabrombrenzkatechin verwandelt, durch HJ und P in Protokatechusäure zurückverwandelt, liefert eine Diacetylverb., F. 187°, einen Methylester, F. 201—202°, welcher durch Jodmethyl und KOH zu dem Ester einer Bromveratrums. methyliert werden kann. Durch Kochen dieses Esters mit NaOH entsteht *5-Bromveratrumsäure* I., Nädelchen aus Eg. oder Methylalkohol, F. 191°, deren Methylester bei 71—72° schm. Dieselbe S. I. entsteht in der bekannten Art aus der Nitrosäure VI. *6-Bromveratrumsäure*, IV., F. 183 bis 184°, erhalten aus ihrem Ester, ist identisch mit der von KOELLE und von MATOMOTO erhaltenen Verb.; ihr Methylester, F. 88—89°, wurde erhalten durch Bromieren von Veratrumsäureester in Eg.-Lsg. oder aus dem 6-Nitroveratrumsäuremethylester. *2-Bromveratrumsäure*, II., F. 201—202°, ist dargestellt aus der Amidoveratrumsäure, welche nach KÜHN aus Hemipinimid entsteht, ihr Methylester schmilzt bei 46°. — *6-Amidoveratrumsäuremethylester* entsteht aus der entsprechenden Nitroverb. durch Zinn und HCl, bildet Tafeln aus Bzl., F. 133°. *5-Nitroveratrumsäure* erhält man, wenn man das Nitroeugenolkalium von WESELSKY und BENEDIKT entalkyliert und dann mit Permanganat oxydiert; sie bildet Nädelchen, F. 194°, kann in die entsprechende Bromveratrumsäure (s. oben) leicht übergeführt werden. Wird die 5-Nitroveratrumsäure durch Zinn und HCl reduziert, dann diazotiert und das Prod. in bei 140° sd. H_2SO_4 eingetropft, so entsteht die Dimethyläthergallussäure, welche durch Veresterung und darauffolgende Methylierung mit KOH und Jodmethyl in den Trimethyläthergallussäuremethylester, VII., F. 84°, übergeführt werden kann. 5-Nitroveratrumsäuremethylester schm. bei 78°. (LIEBIG's Ann. **293**. 175—93. [6/8.] Marburg. Chem. Institut.) FROMM.

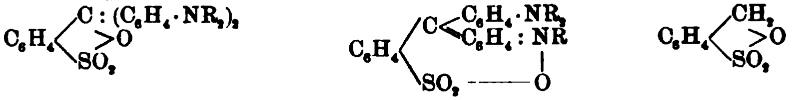
Albert Edinger, *Über die Einwirkung von Halogenschwefel auf aromatische Amine. Vorläufige Mitteilung.* Beim Erhitzen von Chinolin mit Schwefeldichlorid SCl_2 auf 160° im geschlossenen Rohr wurden drei Stoffe erhalten. Beim Auskochen mit Salzs. bleibt Trichlorchinolin ungelöst zurück. Aus der salzs. Lsg. wird durch vorsichtiges Neutralisieren eine schwefelhaltige Base gefällt, während aus der Lsg. durch weiteren Zusatz von Alkali ein Monochlorchinolin ausgeschieden wird. Die schwefelhaltige Base bildet Nadeln von F. 306°, welche sublimieren. Die Zus. entspricht der Formel C_9H_5NS. Das Molekulargewicht ist noch nicht festgestellt. Die als *Thiochinanthren* oder *Chinolindisulfid* bezeichnete Base wird durch Erhitzen mit Salpeters. im Einschlußrohr in einen wahrscheinlich mit Nicotins. identischen Körper verwandelt. Das Jodmethylat der Base bildet mit zwei Molekülen W. dunkelrote Krystalle vom F. über 360°. Das Sulfat hat zwei Moleküle Krystallw.

Das Monochlorchinolin ist ein hellgelbes Öl vom K_{743}. 255°. Es geht beim Oxydieren mit Salpeters. in eine Chlorpiridinmonocarbons. über und ist, da es mit *a*-

und γ-Chlorchinolin nicht identisch ist, das bisher unbekannte *β-Chlorchinolin*. Das salzs. Salz hat F. 210°, das Sulfat F. 250°, das Bichromat F. 119°, das Jodmethylat sublimiert bei 276°. Das Chloroplatinat krystallisiert mit zwei Molekülen W. · und schm. über 200°. Während im geschlossenen Rohr 40 % der Schwefelbase, 20 % Monochlorchinolin und 10 % des bei 185—186° schm. *Trichlorchinolins* erhalten wurden, entsteht im offenen Gefäfs nicht die Schwefelbase, sondern nur Mono- und Trichlorchinolin. Dagegen giebt S_2Cl_2 sowohl im offenen, wie im geschlossenen Gefäfs Schwefelbase. — Bei der Einw. von Bromschwefel, S_2Br_2, auf Chinolin entsteht *β-Bromchinolin* und ein bei 166° schm. *Tribromchinolin*. Eine geschwefelte Base konnte nicht erhalten werden. Vers. mit Jodschwefel sind erfolglos geblieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2456—60. 9/11. Freiburg i. Br.) BODLÄNDER.

Paul Fritsch, *Über Patentblaufarbstoffe und einige Derivate des Benzylsultons, Benzylsultams und Benzalsultims.* (Erste Mitteilung.) Die verschiedenen Marken Patentblau sind Farbstoffe, welche durch Oxydation derjenigen Disulfosäuren entstehen, die sich ableiten von m-Oxy- oder m-Alkyloxytetraalkyldiamidotriphenylmethan, $CH{<}^{C_6H_4OR}_{(C_6H_4NR_2)_2}$, oder von analogen Verbb. die an Stelle von Alkyloxyl- die Amido, die Alkylamidogruppe oder Chlor oder Methyl enthalten. Aus dem Verhalten dieser Farbstoffe — sie werden erst durch sd. NaOH entfärbt — schliefst Vf., dafs dieselben einer der Formeln I. oder II. entsprechen könnten. Sind die Farbstoffe nach Formel I. gebaut, so kann man sie als Derivate gewisser Anhydride betrachten, welche Vf. *Benzylsulton*, III., *Benzylsultam*, IV., u. *Benzalsultim*, V., nennt.

I. II. III.



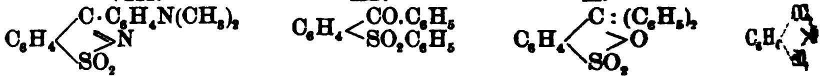
Derivate dieser Typen will Vf. studieren und veröffentlicht schon jetzt seine Resultate vorläufig im Hinblick auf die Arbeiten von IRA REMSEN (**95**. II. 46). — Aus Pseudosaccharinchlorid, F. 149° (JESURUN giebt 143—145° an), $C_6H_4{<}^{CCl}_{SO_2}{>}N$, und Bzl. erhält Vf. in Ggw. von Aluminiumchlorid zwei Prodd. Das eine entsteht hauptsächlich in der Kälte, schm. bei 164°, ist *Phenylbenzalsultim*, VI., und erweist sich als identisch mit der von IRA REMSEN und SAUNDERS (l. c.) auf anderem Wege erhaltenen Verb. Die zweite Verb. entsteht in der Wärme aus der ersten, schm. bei 210° und entspricht dem *Diphenylbenzylsultam*, VII. Dieser Formel entsprechend

IV. V. VI. VII.

bildet die Verb. VII. ein Kaliumsalz. — Wird Pseudosaccharinchlorid mit Dimethylanilin durch Aluminiumchlorid kondensiert, so entsteht nur eine Verb., F. 221°, säulenförmige Krystalle, aus Aceton, welche nach den Ergebnissen der Analysen annähernd der Formel VIII. entspricht. — Die Darst. zweier isomerer Chloride der o-Sulfobenzoësäure gelingt Vf. nicht. Wird das rohe Chlorid der o-Sulfobenzoësäure mit Bzl. kondensiert, so entstehen zwei isomere Verbb., FF. 186 u. 167°. Bei einem Vers., bei welchem das Anhydrid, $C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}O$, mit PCl_5 auf 170° erhitzt wurde, erhielt Vf. neben o-Chlorbenzoylchlorid das reine Chlorid, $C_6H_4{<}^{COCl}_{SO_2Cl}$, welches bei

der Kondensation nur die Verb. F. 186° liefert. Vf. nimmt mit [illegible] DERS an, dafs der Verb. F. 186° die Formel IX., der Verb. F. 162° die [illegible] zukommt, glaubt aber nicht, dafs die letztere ihre Entstehung dem Chlorid [illegible] danke, da es nicht gelingt, ein solches selbst aufzufinden.

VIII. IX. X. XI.



Nach dem DRP. 80 982 wird durch Kondensation von Tetramethyl[illegible] hydrol und m-Amidobenzolsulfonsäure die *Tetramethyl-p-triamidotriphenyl[illegible] sulfosäure*, $\frac{(4)\,NH_2}{(2)SO_3H}>C_6H_3\cdot\overset{(1)}{C}H[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, dargestellt. Es ist sehr [illegible] lich, dafs hierbei der Methankohlenstoff in p-Stellung zur Amidogruppe der [illegible] sulfos. eingegriffen hat. Vf. ist mit Verss. beschäftigt, aus dieser Verb. die [illegible] gruppe zu entfernen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2290—301. 26/10. [10/8.] [illegible] burg. Chem. Institut.) [illegible]

Eugen Ristenpart, *Über die Einwirkung von Ammoniak und Alkylaminen auf Bromäthylphtalimid.* (Auszug aus der Dissert. Vf.'s Berlin 1896.) I. Bromäthylphtalimid u. Diäthylamin. Beim Erhitzen der Komponenten auf 100° ([illegible]) konnte das erwartete Diäthylamidoäthylphtalimid nicht gewonnen werden, [illegible] Kochen des Einwirkungsprod. mit 20%iger HCl und Versetzen mit KOH [illegible] *as-Äthylendiäthyldiamin*, $NH_2.C_2H_4N.(C_2H_5)_2$, wasserhelle Fl., K. 145°, [illegible] absorbiert leicht CO_2 aus der Luft, erhalten. — Chlorhydrat, all. in W. — [illegible] $C_6H_{16}N_2.H_2PtCl_6$, Säulen, zers. bei 230°. — Au-Salz, $C_6H_{16}N_2.2AuCl_4$, gelbe [illegible] zers. bei 161—163°. — Pikrat, $C_6H_{12}N_2.2C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, zers. bei [illegible] Mit CS_2 bildet die Base unter energischer Rk. die Verb. $C_6H_{12}N.CS_2$, [illegible] Säulen, F. 159°, mit Phenylsenföl entsteht *Diäthylamidoäthylphenyl[illegible]* $C_6H_5NH.CS.NH.C_2H_4.N(C_2H_5)_2$, weifse Blättchen (aus A.), F. 86°. — Werden [illegible] äthylamin u. Bromäthylphtalimid unter Zusatz von A. gekocht, so entsteht Oxäthylphtalimid, $C_8H_4O_2:N.C_2H_4OH$, aus dem intermediär gebildeten *β*-oxäthylphtalamid[illegible] sauren Diäthylamin durch Abspaltung von W. und Diäthylamin.

II. Bromäthylphtalimid und Äthylamin lagern bei 0° sich [illegible] unter Bildung von *β-Bromdiäthylphtalamid*, $C_2H_5.NH.CO.C_6H_4.CO.NH.CH_2CH_2Br$, weifses Prod. (aus A. oder Bzl.), F. 127°. — Bei höherer Temperatur entsteht [illegible] Abspaltung von HBr aus vorigem Prod. das *Vinyläthylphtalamid*, [illegible] $C_6H_4CO.NH.C_2H_5$, F. 106—107° (aus Bzl. oder Lg.), ll. in A. — Chloroplatinat, $(C_{12}H_{14}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, F. 195—196°. — Chloraurat, $C_{12}H_{14}N_2O_2.HAuCl_4$, F. [illegible] — Pikrat, $C_{12}H_{14}N_2O_2.C_6H_3N_3O_7$, F. 172°. — Neben dem Vinyläthylphtalamid [illegible] steht bei obiger Rk. auch Oxäthylphtalimid.

III. Bromäthylphtalimid u. Methylamin bilden *Methylphtalimid*, F. [illegible]

IV. Bromäthylphtalimid u. Ammoniak. Beim Durchleiten von NH_3 [illegible] geschmolzenes Bromäthylphtalimid bildet sich *Triphtalyltriamidotriäthylamin*, [illegible] $N.(CO)_2.C_6H_4]_3$, F. 187,5°. — Bromhydrat, $C_{30}H_{24}N_4O_6.HBr$, F. 235°, [illegible] Nebenprod. bei Darst. der Base. — Chlorhydrat, Nadeln (aus Eg.), F. [illegible] Beim Erhitzen der Base mit konz. HCl wird unter Abspaltung der Phtalylgruppe *Triamidotriäthylaminchlorhydrat*, F. >300°, erhalten. — Bromhydrat, [illegible] $HBr)_3$, F. >300°. — Pt-Salz, $[N(C_2H_4NH_2HCl)_3]_2.3PtCl_4$, sechsseitige Tafeln [illegible] bei 280°. — Au-Salz, $[N(C_2H_4NH_2)_3].3HAuCl_4$, gelbe Blättchen, zers. bei ca. [illegible] Pikrat, $N[C_2H_4NH_2.HO.C_6H_2(NO_2)_3]_3 + 2H_2O$, lange, glänzende Nadeln, F. [illegible] (Zers.). Das wasserfreie Salz zers. bei 227—228°. — Das aus dem Chlorhydrat [illegible]

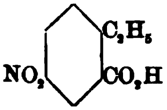
wonnene *Triamidotriäthylamin*, K_{744}. 263°, D^{18}. 0,977, l. in Chlf. u. A., unl. in A., absorbiert CO_2 an der Luft. — *Tribenzoyltriamidotriäthylamin*, sechsseitige Tafeln, F. 148—149°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2526—33. 9/1. [27/10.] Berlin. Univers.-Laboratorium I.) HESSE.

Georg Giebe, *Über α-Methylphtalid und o-Äthylbenzoësäure.* I. Darstellung des α-Methylphtalids, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)}{CO}>O$, erfolgte durch Umwandlung von Phtalylessigs. in Acetophenon-o-carbons. und Reduktion der letzteren mit Na-Amalgam, K_{761}. 275°.

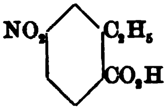
II. Umwandlung des Methylphtalids in Äthylbenzoësäure. 10 Teile Methylphtalid, 2,5 Tle. gelber P, 35 Tle. HJ (K. 127°) werden 60—65 Stdn. auf 137° erhitzt. Die Äthylbenzoës. kryst. in langen Nadeln, F. 68°, K_{760}. 259°, ll. in A., Ä., wl. in Lg., swl. in k. W., flüchtig mit Wasserdämpfen.

III. Derivate der o-Äthylbenzoësäure. Cu-Salz, $(C_9H_9O_2)_2Cu$, blaugrüner Nd. — Ca-Salz, $[C_2H_5.C_6H_4CO_2]_2Ca + 3H_2O$, weiße Nadeln. — *o-Äthylbenzoësäure-äthylester*, K_{760}. 231°. — *o-Äthylbenzoylchlorid*, farblose, stechend riechende Flüssigkeit, $K_{744,5}$. 219°. — *o-Äthylbenzamid*, weiße Nadeln, F. 151—153°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in k. W. — *Äthylbenzureïd*, $C_9H_9O.NH.CO.NH_2$, weiße Flocken, F. 197 bis 198°. — *o-Äthylbenzonitril*, K. 212°. — *o-Äthylthiobenzamid*, farblose Nadeln (aus Petroleumäther), F. 78—79°, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. — Beim Nitrieren der o-Äthylbenzoësäure entstehen *m-Nitro-o-äthylbenzoësäure* (I.), F. 164°, und p-Nitro-o-äthylbenzoesäure (II.), F. 126°, welche durch fraktionierte Krystallisation aus sd. W., Chlf. oder Bzl. getrennt werden können. Beide SS. sind ll. in A., Methylalkohol, Eg., Essigäther und Aceton, unl. in PAe. Bei Feststellung der Konstitution dieser Säuren wurde zunächst ermittelt, daß beide bei der Oxydation nicht die vicinale (F. 219—220°), sondern die asymmetrische β-Nitrophtals., F. 161°, ergeben. Die Konstitution I. der S., F. 164°, wurde durch Überführen in die entsprechende Amidos. und Abspaltung von CO_2 (vgl. unten) festgestellt, für die Säure vom F. 126° bleibt dann nur Formel II. übrig. Beide Säuren lassen sich dem V. MEYER'schen Gesetz entsprechend mit HCl verestern, beide Ester sind ölige Fl., K. ca. 290° (zers.). — *(as)-m-Amidoäthylbenzoësäure*, aus der Nitros. vom F. 164° dargest., zeigt F. 179—180°, giebt ll. Sulfat, u. ist wl. in Chlf., Lg., Bzl., ll. in A. u. Methylalkohol, sll. in Ä. Bei der Dest. des Ba-Salzes der S. entsteht p-Amidoäthylphenol, welches durch Überführen in das Acetylprod., F. 93—95°, charakterisiert wurde. Daher kommt der Nitros. Formel I. zu. — *p-Amido-o-äthylbenzoësäure*, aus Nitros., F. 126°, gewonnen, F. 179—180°, giebt Sulfat, welches swl. in W. ist, wird von A. und Methylalkohol leichter gel., als die isomere S. — Beim Einleiten von Cl in o-Äthylbenzoës. bei 200° wurde *Tetrachlormethylphtalid* (siehe unten) erhalten. — *Di-p-nitro-o-äthylbenzoylhydrazin*, $(NH.CO.C_6H_3C_2H_5.NO_2)_2$, entstand beim Vers., die Nitroäthylbenzoës. nach CURTIUS (**94**. I. 866) in Amidoäthylbenzol umzuwandeln, weiße M. (aus Amylalkohol), F. 245—245,5° (Gasentw.).

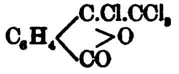
I.



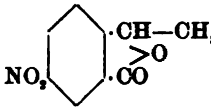
II.



III.



IV.



IV. Einige Derivate des α-Methylphtalids. Die dem α-Methylphtalid entsprechende α-Oxy-o-äthylbenzoës. ist sehr unbeständig und geht leicht wieder in Methylphtalid über. Letzteres ist dem niederen Homologen, dem Phtalid, sehr wenig ähnlich. Verschiedene Rkk., welche Vf. anstellte, um das Methylphtalid im 5-Ring zu substituieren, waren erfolglos. Es gelang, beim Chlorieren des auf 200° erhitzten

Methylphtalids *Tetrachlormethylphtalid*, F. 90—91°, swl. in W., sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., Aceton, darzustellen. Beim andauernden Kochen mit Alkalien wird der Körper gel., wobei Chlf. und Phtals. entstehen. Die Verb. hat also Formel III.

In den Benzolring des Methylphtalids lassen sich leichter Substituenten einführen. Beim Nitrieren entsteht *Methyl-m-nitrophtalid* (IV.), gelbe Nadeln, F. 104°, ll. in A., Ä., Chlf., swl. in Bzl., wird mit P und HJ zu m-Amido-o-äthylbenzoës. reduziert, woraus ihre Konstitution erfolgt. — *Methyl-m-amidophtalid*, aus dem Nitroprod. mit Sn und HCl erhalten, weiſse Nadeln, F. 126—127°, l. in A., Ä., Chlf., Alkalien u. SS. — Chlorhydrat ist swl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2533—43. 9/11. [27/10.] Berlin. Univ.-Lab. I.) HESSE.

George Young, *Substituierte Phenyloxytriazole*. Das von O. WIDMAN (S. 488) beschriebene Diphenyloxytriazol hat Vf. schon früher (vgl. **95**. II. 362) auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation von Phenylsemicarbazid u. Benzaldehyd dargestellt. Auch andere Semicarbazide und andere aromatische Aldehyde sind dieser Rk. fähig. Unterss. über die Fettaldehyde sind im Gange. Im Gegensatz zu WIDMAN findet Vf. die aromatisch substituierten Phenyloxytriazole ohne Amidogruppe unl. in verd. SS. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2311—12. 26/10. [1/10.] Sheffield Firth College.) FROMM.

E. Davidis, *Über Aldazine, Ketazine und Benzosazone von Aldosen u. Ketosen.* Zuckeraldazine werden nach folgender Methode allgemein dargestellt. Zu 2 Mol. des fein gepulverten Zuckers (nicht mehr wie 4 g) giebt man 2 Mol. Hydrazinhydrat und absol. Methylalkohol und erwärmt auf dem Wasserbade 2 Stdn. nach eingetretener Lsg. Beim Erkalten scheiden sich Verunreinigungen ab, von welchen abgegossen wird. Die Lsg. wird mit abs. Ä. und etwas reinem Aceton zur Bindung überschüss. Hydrazins versetzt, der entstehende Nd. abgesaugt, mit Ä. gewaschen u. ätherfeucht ins Vakuum gebracht. So werden dargestellt *Glucosealdazin*, $CH_2OH[CHOH]_4.CH:N\cdot N:CH[CHOH]_4.CH_2OH$, *Arabinosealdazin*, *Fruktoseketazin*, welche alle sehr hygroskopische Pulver darstellen und durch verd. SS. in Hydrazinsalz und Zucker gespalten werden. — Bei der Einw. von Benzhydrazid und verd. NaOH auf Aldosen und Ketosen entstehen Benzosazone, in welchen die Zucker stets mit 4 Mol. Säurehydrazid kondensiert sind nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 4C_6H_5CO.NH.NH_2 = C_{34}H_{30}O_6N_8 + 4H_2O + 3H_2.$$

So erhält man aus Traubenzucker sowohl wie auch aus Lävulose stets dieselbe Verb. F. 256—257°, das *Glucosebenzosazon*, von der Formel:

$$CH_2OH.CHOH[C:N.NH.COC_6H_5]_2.CH:N.NHCOC_6H_5.$$

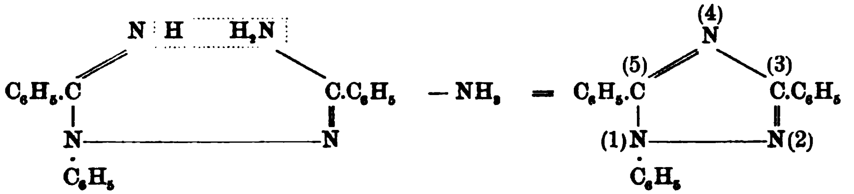
Arabinosebenzhydrazid schm. bei 211—212° (SUBASCHOW giebt 184° an). *Dextrosebenzhydrazid* schm. bei 195—196° (WOLF giebt 171—173° an). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2308—11. 26/10. [13/8.] Kiel. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

R. Engelhardt, XI. *Über die Einwirkung von Hydrazinen auf Nitrile unter dem Einflusse von Natrium.* Im Anschlusse an die Arbeiten E. v. MEYER's über die Bildung der Dinitrile ergaben die Verss. R. WALTHER's (**94**. II. 372), daſs sich auch andere Körper, z. B. Anilin, mit Nitrilen unter dem Einflusse von Na vereinigen. Bei Anwendung von Phenylhydrazin wurde ein Körper erhalten, der aus einem dem Benzenylphenylamidin entsprechenden Benzenylphenylhydrazidin durch Abspaltung von Ammoniak entstanden sein konnte. Das nähere Studium der Rk. zwischen Nitrilen und Hydrazinen unter dem Einflusse von Na führte nach Vf. zu folgenden Resultaten.

I. Einwirkung primärer Hydrazine auf Nitrile unter dem Einflusse von Natrium. a. Bei Einw. von Phenylhydrazin (1 Mol.) auf Benzonitril (2 Mol.) in wasserfreiem Bzl. unter Zugabe von Natriumscheibchen resultiert unter

Entw. von Ammoniak (1 Mol.) der Körper $C_{20}H_{15}N_3$ (F. 104°; K. oberhalb 360°; farblose Prismen, resp. weiſse Nadeln; ll. in W., Ä., A., Eg. etc.; sehr beständig gegen oxydierende und reduzierende Mittel), welcher sehr wahrscheinlich *1-Phenyl-c-diphenyltriazol* (III.) ist. Vf. nimmt an, daſs sich zunächst intermediär ein Benzenylphenylhydrazidin bildet, das dann mit einem zweiten Mol. Benzonitril ein Dibenzenylphenylhydrazidin, $C_6H_5.C{<}^{NH}_{N(C_6H_5)}$—$^{HN}_{NH}{>}C.C_6H_5$, giebt, welches in seiner tautomeren Form (I.) unter Ammoniakabspaltung das 1-Phenyl-c-diphenyltriazol (II.) resultieren läſst.

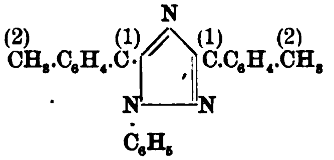
I. II.



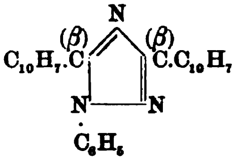
Derivate des *1-Phenyl-c-diphenyltriazols:* 1. *Chlorhydrat,* $C_{20}H_{15}N_3.HCl$ (F. 169° unter Bläschenbildung und vorherigem Erweichen; weiſses Pulver; unl. in Ä., Bzl.); HCl wahrscheinlich an N(2) gebunden. — 2. *1-Phenyl-c-diphenyltriazoliumäthyljodid,* $C_{20}H_{15}N_3.C_2H_5J$ (F. 145°, weiſse Kryställchen aus A. mittels Ä.; zunächst braune, sirupöse M.). — 3. *Platindoppelsalz des Äthylchloridderivates,* $[C_{20}H_{15}N_3.C_2H_5Cl]_2PtCl_4$, fleischfarbener Nd., unl. in verd. Salzsäure, W., A. — 4. *1-Phenyl-c-diphenylmethyltriazoliumhydroxyd,* $C_{20}H_{15}N_3.CH_3OH$ (F. 181°, weiſse, körnige Krystalle, ll. in A.; unl. in W., Ä.; wl. in Benzol). — 5. *Platindoppelsalz des Methyltriazoliumchlorids,* $[C_{20}H_{15}N_3.CH_3Cl]_2PtCl_4$, orangefarbener Nd., unl. in W., verd. Salzs., A. — b. Einwirkung von Phenylhydrazin auf o-Tolunitril. Dieselbe geschah wie bei der Darst. des Triphenyltriazols (s. o.), und resultierte hierbei das *1-Phenyl-c-diorthotolyltriazol* (III.), $C_{22}H_{19}N_3$ (F. 86°, asbestartig verfilzte, weiſse Nadeln aus verd. A.; sll. in A. etc., ausgenommen W.). — c. Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Tolunitril. Dieselbe führte zu *1-Phenyl-c-di-p-tolyltriazol,* $C_{22}H_{19}N_3$ (F. 115°, perlmutterglänzende Blättchen aus A.; unlösl. in Wasser). — *Chlorhydrat* desselben, $C_{22}H_{19}N_3.HCl$ (F. 180°, weiſses Pulver, wenig beständig; giebt HCl an W., A. in der Wärme ab). — d. Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Naphtonitril. Die unter denselben Erscheinungen wie oben verlaufende Rk. ergab das *1-Phenyl-c-di-α-naphtyltriazol,* $C_{28}H_{19}N_3$ (F. 75—78°, weiſse Flocken; l. in A., Bzl. u. sich aus der Lsg. ölig abscheidend), noch nicht vollständig rein. — e. Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Naphtonitril. Das Prod. ist *1-Phenyl-c-di-β-naphtyltriazol* (IV.), $C_{28}H_{19}N_3$ (F. 160°, weiſse Nadelflocken aus absol. A.; ll. in h. Chlf., Eg., Bzl. etc.; zwl. in A., Ä., Lg.; unl. in W.). Es verhalten sich demnach die Nitrile der Naphtalinreihe ebenso gegenüber Phenylhydrazin wie ihre Homologen in der Benzolreihe. — f. Einwirkung von β-Naphtylhydrazin auf Benzonitril. Die Rk. verlief ebenfalls unter reichlicher Entwicklung von NH_3 und geringem Verbrauch von Na u. führte zu dem *1-β-Naphtyl-c-diphenyltriazol* (V.), $C_{24}H_{17}N_3$ (F. 144°, weiſse Nadeln aus A.; ll. in h. A., Ä., Bzl., Eg.; wl. in k. A., PAe.; unl. in W.; schwach basisch).

II. Einwirkung sekundärer Hydrazine auf Nitrile unter dem Einflusse von Natrium. Bei sekundären, unsymmetrischen Hydrazinen findet Zusammentritt von 1 Mol. Nitril und 1 Mol. Hydrazin zu Hydrazidinen statt.

III.

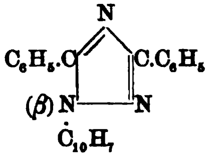


IV.

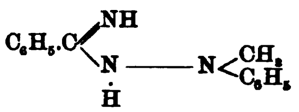


a. Einwirkung von β-Methylphenylhydrazin auf Benzonitril. Dieselbe geschah in Bzl.-Lsg. unter Zugabe von Natriumscheibchen ohne Ammoniakentwicklung, und resultierte hierbei *Methylphenylbenzenylhydrazidin* (VI.), $C_{14}H_{15}N_3$ (F. 105°, schwach gelbliche Nadeln, sll. in A., Bzl., wl. in Lg., PAe., unl. in W.

V.



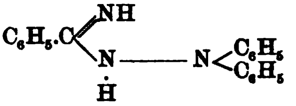
VI.



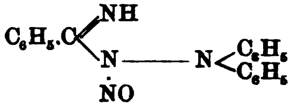
b. Einwirkung von β-Äthylphenylhydrazin auf Benzonitril. Es resultiert hierbei das *Äthylphenylbenzenylhydrazidin*, $C_{15}H_{17}N_3$ (F. 105°; flache, gelbliche Nadeln aus sehr verd. A.; sll. in A., Ä. etc., aufser in PAe., Lg., W.).

c. Einwirkung von β-Diphenylhydrazin auf Benzonitril. Dieselbe erfolgt unter Bildung des *Diphenylbenzenylhydrazidins* (VII.), $C_{19}H_{17}N_3$ (F. 170°, schwach gelbliche Nadeln aus A.; wl. in k. A., Ä., Bzl.; ll. in h. A.). — Derivate desselben: 1. *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{17}N_3.HCl$ (weifs; l. in W., A., Eg.; unl. in Ä., Bzl., PAe., Salzs.). — 2. *Monoacetylderivat*, $C_{21}H_{19}N_3O$ (F. 185°, gelbe Krystalle aus A.; unl. in W.), mittels Essigsäureanhydrid. — 3. *Nitrosoderivat* (VIII.), $C_{19}H_{16}N_4O$ (F. 206° unter Zers.; eigelbe Flocken aus verdünntem Eg.), bräunt sich im direkten Sonnenlicht.

VII.



VIII.



Symmetrische Hydrazine der Konstitution RHN—NHR scheinen nicht imstande zu sein, sich mit Nitrilen zu vereinigen. Durch die Unterss. des Vf.'s sind somit zwei neue Synthesen der Triazole und der Hydrazidine eröffnet. (J. pr. Chem. [2.] **54**. 143—76. 19/9. Dresden. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) Wachter.

Karl Bülow, *Über das Verhalten des o-Nitro-p-phenylendiamins gegen salpetrige Säure.* (Vorläufige Mitteilung.) Das o-Nitro-p-phenylendiamin bildet mit SS., z. B. HCl, nur einsäurige Salze. Demgemäfs wird diese Verb. durch Nitrit auch nur in eine Diazoverb. und nicht in eine Tetrazoverb. verwandelt. Das von Ladenburg bei dieser Rk. beobachtete braune, amorphe Pulver ist nur ein sekundäres Prod. Am besten erhält man die Diazoverb. aus dem Chlorhydrat, wenn man in essigsaurer Lsg. diazotiert. Die Diazoverb. kombiniert sich in sodaalkal. Lsg. mit k-Salz und bildet so einen Farbstoff, in welchem nunmehr auch die zweite NH_2-Gruppe diazotierbar ist. Das Prod. dieser zweiten Diazotierung liefert Tetrazofarbstoffe, welche lichtunecht sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2284—87. 26/10. [10/8.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) Fromm.

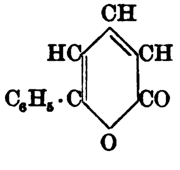
Otto W. Schultze, *Über die Einw. von Hydroxylamin auf Nitrokörper.* Vorliegende Mitteilung ist veranlaſst durch die Arbeit von ANGELO ANGELI (vergleiche Seite 484). Wird Trinitrobenzol mit KOH übergossen und dann mit Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, so verschwindet allmählich die rote Farbe der Lsg., u. es scheidet sich *Dinitronitrosophenylhydroxylamin*, prismatische, gelbe Krystalle mit blaurotem Flächenschimmer aus h. Essigäther, F. 184—185°, ab. Weder o-, noch m-Dinitrobenzol reagieren bei dieser Versuchsanordnung nach Wunsch. Wird bei dieser Rk. Nitromethan, KOH und Hydroxylamin verwendet, so tritt die letztgenannte Verb. nicht in Rk., indem aus den ersteren zwei Prodd. *Methazonsäure* entsteht. Diese S. ist einbasisch und bildet das in A. unl. Salz $C_2H_3N_2O_3K$. Aus Nitroäthan entsteht unter diesen Bedingungen keine Äthazonsäure, vielmehr eine in Ä. l. Substanz von groſser Krystallisationsfähigkeit, welche bei 93° unter stürmischer Zers. schm. Diese Verb. wird weiter untersucht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2287—90. 26/10. [11/8.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Karl Goldschmidt, *Zur Darstellung von Phenylhydroxylamin.* Vf. verbessert die Methode von WOHL und BAMBERGER, indem er Nitrobenzol in äth. Lsg. durch Zinkstaub in Ggw. von Chlorcalcium reduziert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2307. 26/10. [1/10.].) FROMM.

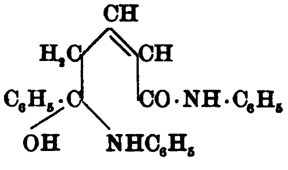
J. M. Lovén, *Zur Kenntnis des Phenäthylamins.* Bei fraktionierter Krystallisation des Ditartrates vom Phenäthylamin erhält Vf. wasserhaltige Nadeln und wasserfreie, prismatische Krystalle. Die Base des ersteren zeigt schwache Rechtsdrehung von etwa $^3/_4$°, und sind die Nadeln nach Ansicht des Vf.'s Ditartrat der inaktiven Base, welches mit wenig rechtsdrehendem Salz verunreinigt ist. Die wasserfreien, prismatischen Krystalle liefern eine Base, deren Linksdrehung 8,5° beträgt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2313—15. 26/10. [1/10.] Lund. Univ.-Lab.) FROMM.

Ferruccio Severini, *Über das Phenylcumalin.* Durch Einw. von rauch. HCl auf Phenylcumalin (I.) bei 110° während vier Tagen entsteht eine polymere Verb., $(C_{11}H_8O_2)_2$, F. 219°, deren Molekulargröſse Vf. bestimmt. Sowohl durch Natriumamalgam als auch durch HJ wird Phenylcumalin zu der bereits bekannten δ-Phenylvaleriansäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, reduziert. Mit Pikrins. liefert Phenylcumalin wie mit den Dioxybenzolen eine Verb., F. 81—82°, in triklinen Krystallen (a : b : c = 1,3443 : 1 : 1,7030), welche nur in festem Zustande besteht; eine ähnliche

I.



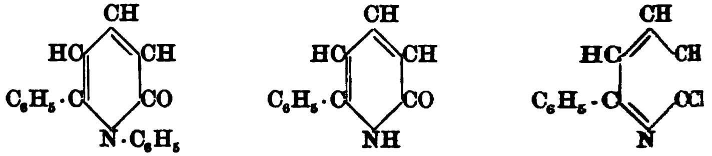
II.



Verb. mit Salicyls. schm. bei 93°, eine ebensolche mit Hydrochinon bei 113°. Durch Einw. von Jodmethyl und KOH entsteht aus dem Phenylcumalin das *Dimethylphenylcumalin*, F. 100—101°, welches durch Einw. von rauch. HCl nicht mehr polymerisiert wird. Wird Phenylcumalin mit Anilin erwärmt, so entsteht eine Anilinverb. (F. 115—118°, Nädelchen mit Krystallbenzol), F. 142°, aus sd. A., welcher die Formel II. zugeschrieben wird. Wird diese Anilinverb. mit konz. HCl gekocht, so verwandelt sie sich in *n-Phenyl-α-phenyl-α'-pyridon*, III., Nädelchen aus Ä., F. 144 bis 146°. Erhitzt man Phenylcumalin mit Ammoniumacetat und Eg., so entsteht *α-Phenyl-α'-pyridon*, III., F. 197°, dessen Chlorhydrat bei 104° schmilzt und durch

W. sofort zerlegt wird. Wird das Phenylpyridon über Zinkstaub destilliert, [illegible] steht *o-Phenylpyridin*, dessen Pikrat bei 175°, dessen Chloroplatinat bei [illegible] Läßt man auf Phenylpyridon PCl_5 bei 150° einwirken, so erhält man [illegible]

III. IV. V.



chlorpyridin, V., F. 34°, weiße Nadeln aus PAe. (Gaz. chim. ital. **26**. II. [illegible] 16/10. [25/7.] Bologna. Lab. f. allgem. Chem.) [illegible]

F. Kehrmann, *Umwandlung des Phenosafranins und des Rosindulins in die zu Grunde liegenden Azoniumverbindungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. beschreibt [illegible] kompliziertes Verf., mit welchem die Überführung des Phenosafranins in [illegible] phenazonium und des Rosindulins in Naphtophenazonium gelingt, u. verwertet [illegible] Resultate für seine Theorie gegen FISCHER und HEPP, sowie gegen JAUBERT. [illegible] Dtsch. chem. Ges. **29**. 2316—22. 26/10. [3/10.] Genf. Univ.-Lab.) [illegible]

C. A. Harper, *Über einige Abkömmlinge des Isocumarins, Isocarbostyrils* [illegible] *Isochinolins* (vergl. **94**. I. 902). — I. m-Nitrobenzoylchlorid und o-Cyan-benzylcyanid. — *3-m-Nitrophenyl-4-cyanisocumarin* (I.) wird beim Zusammenschmelzen von 15 g o-Cyanbenzylcyanid mit 26 g m-Nitrobenzoylchlorid, [illegible] mit 300 ccm 10%iger NaOH, Lösen des ausgefallenen Nd. durch Erwärmen u. [illegible] mit überschüssiger HCl erhalten, gelbes Krystallpulver (aus Eg.), F. 210—211°. [illegible] in A., unl. in Ä. und Lg., l. in Chlf., h. Bzl. und Toluol. Bei diesem Verf. [illegible] nach den analogen Verss. von GABRIEL u. POSNER (**94**. I. 902) zuerst das [illegible] des m-Nitro-o-α-dicyan-β-oxystilbens:

$$C_6H_4<^{CH_2CN}_{CN} + C_6H_4NO_2COCl + NaOH =$$

$$H_2O + HCl + C_6H_4<^{C(CN):C.C_6H_4NO_2}_{CN \qquad\quad ONa}.$$

Dieses Na-Salz, welches nicht krystallisiert isoliert werden konnte, verwandelt sich unter Einw. von HCl in Nitrophenylcyanisocumarin (I.):

$$C_6H_4{-}C(CN):\underset{ONa}{C}.C_6H_4NO_2 + H_2O + HCl =$$

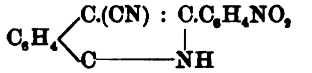
I.

$$NaCl + NH_4Cl + C_6H_4<^{C(CN):C.C_6H_4NO_2}_{CO{-\!-\!-}O}.$$

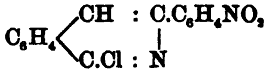
3-m-Nitrophenylisocumarin, aus vorstehendem Isocumarin durch Erhitzen mit Eg. u. HCl auf 180° (Rohr) gewonnen, hellbraunes, kryst. Prod., F. 232—233° (aus Eg.), unl. in A. und Ä., sll. in w. Eg. — *3-m-Nitrophenyl-4-cyanisocarbostyril* (II.), aus m-Nitrophenyl-4-cyanisocumarin mit alkoh. NH_3, gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol), F. >315°, unl. in A. und Ä., l. in w. Eg., bleibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid unverändert, der Carbonylsauerstoff ist durch Cl ersetzbar (s. u.). — *3-m-Nitrophenylisocarbostyril*, aus vorstehendem Prod. mittels Erhitzen mit Eg. und HCl auf 180° (Rohr) dargestellt, weiße Nadeln, F. 298—300°, unl. in A. und Ä., l. in Eg. — *3-m-Nitrophenyl-1-chlorisochinolin* (III.). 3 g 3-m-Nitrophenylisocarbostyril werden mit 15 g $POCl_3$ auf dem Wasserbad erhitzt, weiße, lange Nadeln, F. [illegible] 223°, unl. in Ä. und k. A., l. in h. Eg., A., Nitrobenzol.

II. p-Toluylchlorid und o-Cyanbenzylcyanid. — *3-p-Tolyl-4-cyanisocumarin*, nur unter Anwendung von kleinen Mengen Material (<1 g) darstellbar, citronengelbe Nadeln, F. 193—195°, unl. in NH_3 und NaOH, l. in h. Ä., A., Eg. u. Nitrobenzol. — *Acetylverbindung des p-Methyl-o-α-dicyan-β-oxystilbens* (V.). Vf. beschreibt die Isolierung des als Zwischenprod. bei Darst. des vorhergehenden Prod. entstehenden K-Salzes u. Überführung des unreinen Salzes in die Acetylverbindung,

II.

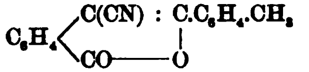


III.

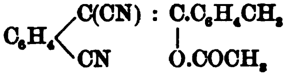


rhombische Krystalle, F. 186—188°, unl. in A. und Ä. — *p-Methyldesoxybenzoïn-o-carbonsäure*, $C_6H_4<^{CH_2.CO.C_6H_4.CH_3}_{CO.OH}$, entsteht beim Erhitzen des 3-p-Tolyl-4-cyanisocumarins mit Eg. und HCl auf 160°, weifse M., F. 147—148°. — Aus dem Filtrat wurden rhombische Blättchen von der Zus. $C_{16}H_{12}O_2$, F. 109—111°, isoliert. Diese aus der vorigen Verb. durch Abspaltung von H_2O entstehende Verb., das *3-p-Tolylisocumarin*, ist mit dem *Isoxylalphtalid* (vergl. Ruhemann, **92**. I. 291), F. 116°, identisch, wie aus dem folgenden sich ergiebt. — *3-p-Tolylisocarbostyril* (vgl. Ruhemann l. c.) wurde durch Erhitzen des aus Tolylcyanisocumarin dargestellten 3-p-Tolylisocumarins mit NH_3 und auch durch Verseifen der folgenden Verb. und Abspaltung von CO_2 dargestellt. Die Verb. stimmt in ihren Eigenschaften mit dem

IV.



V.



von Ruhemann beschriebenen Produkt überein. — *3-p-Tolylcyanisocarbostyril*, aus 3-p-Tolyl-4-cyanisocumarin und alkoh. NH_3, gelbe Nadeln, F. 290—292° (aus Eg.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2543—49. 9/11. [27/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) Hesse.

H. V. Rosendahl, *Lappaconitin, Septentrionalin und Cynoctonin.* Der Vf. trennt aus der älteren Spezies Aconitum lycoctonum L. neben A. lycoctonum Willdenow, Aconitum septentrionale Koelle ab. Letzterer Art sind drei Alkaloide eigentümlich. *Lappaconitin*, $C_{34}H_{18}N_2O_8$, bildet grofse, farblose, hexagonale Krystalle von bitterem, nicht scharfem Geschmack. F. 205,1°. Die Verb. l. sich in 330 Teilen Ä., D. 0,720, mit starker rotvioletter Fluoreszenz, ist rechtsdrehend und bildet krystallinische Salze. Bei Behandlung mit Brom entsteht das Tribromlappaconitin. Mit Vanadinschwefelsäure giebt die Verb. erst gelbrote, dann grüne Farbe. Als Zersetzungsprod. tritt ein in Ä. ll. krystallinisches Alkaloid, F. 98°, ein in Ä. wl. Alkaloid, F. 106°, und eine stickstofffreie S., F. 114° auf, die in haarfeinen Nadeln krystallisiert, bei 114° schm. u. mit Eisenchlorid eine blauviolette Farbe giebt. *Cynoctonin*, $C_{36}H_{55}N_2O_{13}$, ist amorph und hat schwach bitteren Geschmack. Die Verb. l. sich in 1373 Teilen Ä. ohne Fluoreszenz, ist rechtsdrehend und bildet amorphe Salze. Bei Behandlung mit Brom entsteht das Tribromcynoctonin. Mit konz. Schwefels. tritt rotbraune, mit rauchender Salpeters. und alkoh. Kalilsg. blutrote Farbe auf. *Septentrionalin*, $C_{31}H_{48}N_2O_4$, ist amorph, hat bitteren Geschmack, F. 128,9°, l. sich in Ä. ohne Fluoreszenz, ist rechtsdrehend und bildet amorphe Salze. Mit Brom bildet die Verb. ein Tribromseptentrionalin. Mit Furfurolschwefels. giebt sie kirschrote Farbe. Bei der Zers. entsteht ein in Ä. ll. amorphes Alkaloid, F. 105°, und eine stickstofffreie, in haarfeinen Nädelchen krystallisierende S., die bei 140° schm. u. mit Eisenchlorid eine blauviolette Farbe giebt.

Lappaconitin bewirkt zuerst heftige Anfälle von klonischem Krampf, dem motorische Lähmung und Abnahme der Empfindlichkeit folgt. Die Pupillen ver-

halten sich abwechselnd u. erweitern sich schliefslich auf das äufserste. Bei Warmblütern erfolgt der Tod durch Lähmung der Atmungsmuskeln. Subkutane Injektion und Einführung per os haben die gleiche Wirkung. 0,25 mg tödten einen Frosch nach 2 Stunden 10 Minuten. Die tödliche Gabe beträgt für jedes Kilogramm Körpergewicht bei Fröschen 8 mg, bei Hunden und Katzen 5—10 mg. Cynoctonin bewirkt tonisch-klonischen Krampf, gewöhnlich ohne nachfolgende Lähmung. 0,5 mg bewirken Krampf bei Fröschen, u. die tödliche Gabe beträgt bei ihnen 85 mg für ein Kilogramm Körpergewicht. Septentrionalin lähmt fast ohne vorherige Reizung erst die sensiblen und dann die motorischen Nerven und hat lokale und allgemeine Empfindungslosigkeit, nebst starker und lange anhaltender Curarewirkung ohne Herabsetzung der Herzthätigkeit zur Folge. Der Tod erfolgt durch Atmungslähmung und kann durch künstliche Atmung verhindert werden. Frösche werden durch 0,01 mg nach 18 Minuten gelähmt. Die tödliche Gabe beträgt für jedes Kilogramm Körpergewicht für Frösche 8 mg, für Hunde und Katzen 8—16 mg. (Arbb. des pharmakol. Inst. Dorpat **11.** und **12.** 1—118; Pharm. Centr.-H. **37.** 735. 29/10.) BODLÄNDER.

O. Hesse, *Über Scopolamin u. i-Scopolamin.* Vf. bemerkt zu der Entgegnung von O. SCHMIDT (S. 842), dafs das Hyoscin (= Scopolamin) die Ebene des polarisierten Lichtes weniger stark dreht, als in Verb. mit SS., so dafs nicht ohne weiteres aus den Beobachtungen ein Schlufs über den Einflufs des K_2CO_3 auf das Alkaloid gezogen werden kann. Vf. hat bei Einw. von überschüss. K_2CO_3 auf Hyoscinhydrobromid eine Änderung des Drehungsvermögens nicht bemerken können. Um Aufklärung über das Wesen des i-Scopolamins von SCHMITD zu erhalten, wurde dasselbe dargestellt. Aus „reinem" Hyoscinhydrobromid konnte es nicht dargestellt werden, wohl aber aus gewöhnlichem Scopolaminhydrobromid. Letzteres Salz zeigte bei Einw. von überschüss. Ag_2O zwischen sofortiger und späterer Beobachtung keine Abnahme des Drehungsvermögens und hinterliefs beim Verdunsten der Lsg. einen firnisartigen Rückstand, welcher auf Zusatz eines Atroscinkrystalls krystallisierte. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle waren ein Gemenge, welches, in das Bromhydrat übergeführt, dem i-Scopolaminhydrobromid sehr ähnlich war und reichliche Mengen Atroscinhydrobromid enthielt. Ob die Differenz im Drehungsvermögen des gegenwärtigen Hyoscin-(=Scopolamin)-hydrobromids gegen das des reinen Hyoscinhydrobromids ausschliefslich durch Atroscinhydrobromid bedingt ist, bedarf noch weiterer Unters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 2439—42. 9/11. [12/10.].) v. SODEN.

Kossel, *Über die Nucleïne.* Bei der Spaltung der Nucleïnsäuren entstehen gewisse Basen, die Nucleïnbasen. Diese sind Xanthinbasen, Xanthin und Guanin, ferner Sarkinbasen, Hypoxanthin, Adenin und Cytosin. Nach Abscheidung dieser Basen bleiben die Paranucleïnsäuren übrig, welche sich in Lävulinsäure und Thymin spalten lassen. Der Sitz der Nucleïnstoffe ist der Zellkern, speziell die Chromatinbestandteile desselben. (Congrefs f. innere Med. Wiesbaden 1896; Pharm. Centr.-H. **37.** 733. 29/10.) BODLÄNDER.

Felice Giordani, *Untersuchungen über das ätherische Öl aus Angelica archangelica.* Die flüchtigen Teile dieser Essenz, K. unter 200°, sind bereits von RUDOLF MÜLLER, von BEILSTEIN und WIEGAND und von NAUDIN untersucht worden. Vf. untersucht nur die höher sd. Anteile, welche in Form eines rotbraunen Öles von der Firma SCHIMMEL & Co., Leipzig, geliefert werden. Das Öl riecht zuerst angenehm, mit der Zeit wird der Geruch indessen unangenehmer. Auch trübt sich das ursprünglich klare Öl bei längerem Stehen und setzt kleine Krystalle ab, welche durch Filtration, Waschen mit Ä. und Krystallisation aus sd. A. gereinigt werden und so bei 74—77° schm. und der Formel $C_{32}H_{62}O_5$ entsprechen. Das übrige Öl wird unter vermindertem Druck destilliert, bis sich im Destillationsgefäfs der Beginn einer Zers.

bemerkbar macht. Der Rückstand wird durch Behandlung mit Ä., PAe. und zuletzt mit A. und Tierkohle gereinigt und liefert so Krystalle, welche bei 68—70° schm. u. der Formel $C_7H_{15}O$ oder einem Mehrfachen derselben entsprechen. Das Destillat wird mit alkoh. KOH verseift. Aus dem Prod. der Verseifung läfst sich durch Dampf ein terpentinartig riechendes Öl, K. 240—270°, übertreiben, welches ein Gemenge zu sein scheint u. nicht näher untersucht wurde. Aus den Seifen isoliert Vf. zwei SS., eine in W. l., die Methyläthylessigs., und eine feste S., die *Oxypentadecylsäure*, F. 84°, Nädelchen aus Ä. Vf. analysiert das Bariumsalz dieser S., stellt das Acetylderivat, F. 59°, dar u. führt die S. durch HBr in *Brompentadecylsäure*, F. 65°, und durch HJ in *Jodpentadecylsäure*, F. 78—79°, über. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 315 bis 326. 16/10. [25/7.] Bologna.) Fromm.

J. Dupont und **J. Guerlain**, *Über französisches Rosenöl.* Vff. haben ein in Grasse in den Jahren 1895 und 1896 gewonnenes Rosenöl untersucht. Die Eigenschaften der Öle waren von denen des türkischen (bulgarischen) Rosenöles verschieden:

	Französisches Öl 1895	Französisches Öl 1896	Bulgarisches Öl
D^{30}. (bezogen auf Wasser von 15°) . . .	0,8225	0,8407	0,8650
Ablenkung bei 30° (l = 100 mm) . . .	—6° 45′	—8° 3′	—3° 30′
Stearoptengehalt	35%	26%	6—13%

Der Geruch des französischen Rosenöles ist viel milder. als der des türkischen Öles. — Das Stearopten wurde durch Behandlung des Öles mit 75%igem A. zum gröfsten Teil ausgeschieden, das Lösungsmittel durch Dest. im Vakuum entfernt, der Rückstand auf —20° abgekühlt und filtriert. — Vff. bestätigen die Angaben von Bertram, dafs das Rosenölstearopten aus mehreren KW-stoffen besteht. Durch fraktionierte Krystallisation aus A. wurden zwei Anteile vom F. 39° u. 24° erhalten. — Die vom Stearopten befreiten Öle zeigten eine Ablenkung von —10° 30′ (1895) u. —10° 42′ (1896). Nach dem Verseifen mit alkoh. KOH betrugen die Ablenkungen noch —7° 35′ und —8° 12′. Die in KOH unl. Teile wurden durch fraktionierte Dest. in vier Fraktionen, K_{20}. 110—120°, K_{20}. 120—125°, K_{20}. 125—150° und K_{20}. 150 bis 180°, zerlegt. Die vier Fraktionen zeigten eine optische Drehung von —3°, —8° 24′, —6° 30′ u. —4° 54′. Durch Behandlung der ersten Fraktion mit $CaCl_2$ u. PAe. etc. wurde Geraniol isoliert, K_{20}. 114—115°, D^0. 0,8859. — Aus den alk. Laugen wurde eine eigentümlich riechende sirupöse S. isoliert. — Vff. schliefsen aus ihren Unterss., dafs das französische Rosenöl einen stark linksdrehenden Ester enthält, und dafs derselbe im bulgarischen Öl nicht vorhanden ist, da er leicht durch Kochen mit W. zerstört wird. Das bulgarische Öl wird nämlich durch mehrfache Dest., das von den Vff. untersuchte Öl war durch eine einzige Dest. gewonnen, daraus erklärt sich der Unterschied der physikal. Eigenschaften u. der Geruchseigenschaften des französ. u. bulgarischen Öles. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 700—2. [2/11.*].) Hesse.

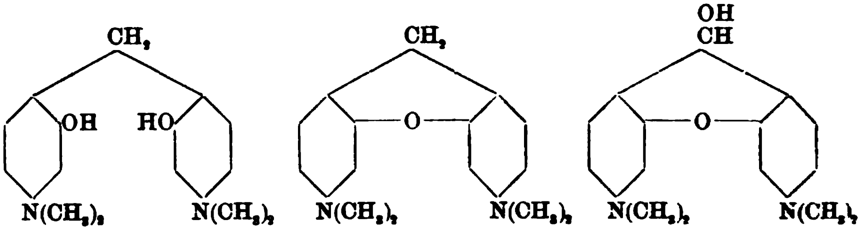
J. Biehringer, *Über die Farbstoffe der Pyroningruppe.* Es wird zunächst eine kurze Zusammenstellung der diese Farbstoffe betreffenden Patente gegeben. Die im Handel befindlichen Pyronine sind Chlorzinkdoppelsalze und leiten sich alle vom Formaldehyd ab. Pyronin G ist das Kondensationsprod. von CH_2O mit Dimethyl-m-amidophenol, Pyronin B ist die entsprechende Äthylverb.; die Farbstoffe sind dunkelrote Pulver mit grünlichem Oberflächenschimmer, in W. mit tiefroter Farbe und gelber Fluoreszenz l. (vgl. **95**. I. 156; Möhlau u. Koch, **94**. II. 1036). Behufs Erforschung ihrer Konstitution hat Vf. sich die Farbstoffe selbst dargestellt.

Die Ausgangskörper. *Dimethyl-m-amidophenol*, technisch (bezogen von der

Bad. Anilin- u. Sodafabrik), bildete dunkelgefärbte Stücke mit körnigem Bruch und wurde durch Destillation im Vakuum und Umkrystallisieren aus Lg. oder CS_2 gereinigt; die bei 85° schm., nadelförmigen Krystalle sind swl. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl., h. CS_2, l. in h. Lg. wie auch in verd. SS. u. Alkalien, sie scheiden aus ammoniakal. Silberlsg. Ag, aus salzsaurer Goldchloridlsg. Au ab und geben in alk. Lsg. mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat. — *Diäthyl-m-amidophenol*, Darst. und Eigenschaften analog der Methylverbindung.

Kondensation der dialkylierten Amidophenole mit fetten Aldehyden. *Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan*, $C_{17}H_{22}N_2O_2$ (I.), aus CH_2O u. $2C_6H_4(OH)^1.N^3:(CH_3)_2$ nach DRP. 58955 dargestellt (Ausbeute 50%), rosarote Blättchen aus Bzl. (lassen sich durch Tierkohle vorübergehend entfärben), F. 178°, wl. in h. Bzn. u. Lg., ll. in Alkalien und SS. Die Verb. giebt ein Dichlorhydrat, mit 1 Mol. W. aus verd. HCl krystallisierend. K-Salz oder Methyläther wurde nicht erhalten. — *Benzoylderivat*, rotes Harz, löst sich in verd. HCl und scheidet ein sehr hygroskopisches Dichlorhydrat, weiße Nadeln, F. 72—73°, aus sehr verd. HCl, ab. Das Benzoylderivat giebt in Eg. mit PbO_2 blaue Färbung, welche mit Alkali verschwindet. — *Tetraäthyldiamidodioxydiphenylmethan*, $C_{21}H_{30}N_2O_2$, aus $C_6H_4(OH)^1.N^3:(C_2H_5)_2$, wie oben unter Zusatz von etwas HCl dargestellt, F. 168°, zl. in h. A. u. Xylol, swl. in h. CH_3OH. Sulfat, Prismen. — *Tetramethyldiamidodioxydiphenyläthan* (28 g $C_6H_4(OH)N(CH_3)_2$, in 60 ccm A. gel., werden mit 4,6 g $CH_3.CHO$ + 6 ccm rauch. HCl bei gewöhnlicher Temperatur kondensiert), $C_{18}H_{24}N_2O_2$, weiße Prismen aus A. (+ Tierkohle), F. 167° (MÖHLAU u. KOCH 140°), in w. A. l. (werden jedoch nach längerem Erhitzen in A. unl.), wl. in h. Lg. Benzoylderivat wird mit Eg. u. PbO_2 nur schwach gebläut. — *Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd (Tetramethyldiamidoxanthen)*, $C_{17}H_{20}N_2O$ (II.), entsteht aus I. durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade, wobei 1 H_2O austritt, und ein inneres Anhydrid gebildet wird (P.-Anm. L. 5765 vom

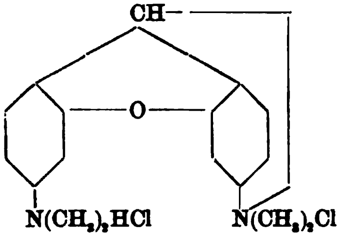
I. II. III.



25. Juni 1889 von A. LEONHARDT & Co.). Aus der roten, rohen Anhydrobase wird der reine Körper durch Extrahieren mit Bzn. in farblosen, glänzenden Krysallen, F. 116°, gewonnen, welche sehr empfindlich gegen Licht sind u. infolgedessen rasch rot werden. Die Verb. hat noch basische Eigenschaften und ist in SS. ll. Die Anhydrobasen der beiden anderen Dioxykörper werden analog dargestellt. — *Pyronin* (III.) wurde durch Oxydation des in Bzl. gel. Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyds mit einer gesättigten Lsg. von Chloranil in Bzl. oder durch Oxydation desselben Oxyds mit $NaNO_2$ erhalten (8 g kryst. Anhydrobase, in 14 g rauch. HCl und 400 g W. h. gel., werden unter Kühlung langsam mit 24 ccm $NaNO_2$-Lsg. [0,1%ig] versetzt, wobei die Fl. schwach sauer gehalten wird; die Oxydation ist beendet, wenn eine Probe der mit $ZnCl_2$ ausgefällten Lsg. mit Nitritlsg. nicht mehr rot wird). Die Base (III.) wird durch NH_3 als hellroter Nd. gefällt und ist sehr schwierig zu reinigen. Ihre Lsgg. in A., Aceton u. Chlf. sind rot mit gelber Fluorescenz, die Lsgg. in Bzl., CS_2, Ä., Essigäther sind gelb ohne Fluorescenz. Die nicht krystallinische Base liefert ein schön krystallisierendes Dichlorhydrat, $C_{17}H_{20}N_2OCl_2 + H_2O$ (IV.), blau glänzende

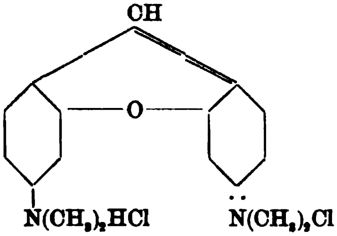
Prismen aus verd. HCl, welche auf dem Wasserbade (oder Xylolbad) 1 Mol. HCl u. $^1/_2$ Mol. H_2O abgeben und grün werden. — *Tetramethyldiamidoxanthon*, $C_{17}H_{18}N_2O_2$ (V.), bildet sich in geringer Menge bei Behandlung des Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethans mit H_2SO_4, bei Oxydation der Anhydrobase, beim Kochen der Farbstoffbase mit HCl etc. — Darst.: 15 g Pyroninbase, in S. gel. oder direkt, werden in eine Lsg. von 30 g rotem Blutlaugensalz u. 45—50 g KOH in 1200 ccm W. langsam eingetragen, wobei ein betäubender Geruch eintritt, u. längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das harzige Prod. wird abfiltriert, mit $NaHSO_4$-Lsg. ausgekocht (Entfernung unveränderter Farbbase), mit $1^0/_0$ig. H_2SO_4 nachgewaschen, in Eg. gel. und mit W. versetzt, wobei die blau fluoreszierende Verb. ausfällt. Der Nd. wird in Bzl. gel., mit Lg. gefällt, dann noch einige Male in Eg. gel. und mit W. gefällt und schliefslich aus verd. A. umkrystallisiert (Ausbeute $10^0/_0$), gelbliche Prismen, F. 240 bis 242°, wl. in Ä. u. h. Lg., swl. in Bzn., ll. in A., CH_3OH, Chlf., Aceton u. konz. H_2SO_4 mit stark blauer Fluoreszenz; l. in SS. mit grüner Fluoreszenz. Das Xanthon ist eine schwache Base, deren Salze durch W. u. A. schon zerlegt werden. Sie läfst sich durch Reduktion wieder in Pyronin überführen. — Bromwasserstoffs. *Tribromtetramethyldiamidoxanthon*, $C_{17}H_{15}Br_3N_2O_2.3HBr$, gelbe Krystalle.

IV.



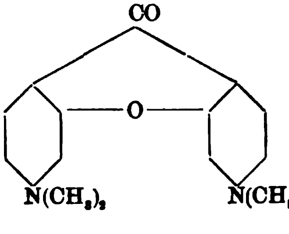
oder

IV.

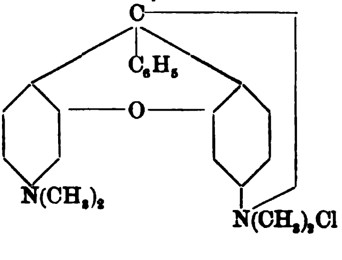


Über die Konstitution der Pyronine. Das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan wurde systematisch aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan aufgebaut. Letzteres (durch Kondensation von $40^0/_0$ig. CH_2O mit $C_6H_5N(CH_3)_2$ in alkoh. HCl-Lsg. dargestellt) wurde nach Pinnow's Vorschrift in die Dinitroverb. vom F. 190 bis 191° und weiter durch Reduktion mit Sn und HCl in Tetramethyltetraamidodiphenylmethan, F. 139—140°, übergeführt. Dieselbe Verb. entsteht auch durch Kondensation von CH_2O mit m-Amidodimethylanilin bei Ggw. von wenig HCl (mit viel HCl bildet sich ein anderer Körper). Durch Erhitzen mit rauch. HCl + W. auf 140° (Rohr) entsteht aus ihr durch NH_3-Abspaltung ein *Tetramethyldiamidoakridin*, $C_{17}H_{19}N_3$, F. 181—182°, gelbe Nadeln, ll. in A., Aceton, h. Bzl., wl. in h. Lg. und Bzn. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Daraus ergiebt sich, dafs beide Amidogruppen in Di-o-Stellung zur Methylengruppe stehen. Das Tetramethyltetraamidodiphenylmethan geht schliefslich durch die Diazoverb. hindurch in das entsprechende Dioxymethan, F. 178°, über. Hieraus ergeben sich für die oben erwähnten Verbb. die nachstehenden Konstitutionsformeln I.—V.:

V.



VI.



Kondensation von Benzaldehyd mit Dimethyl-m-amidophen... *Rosamin* (VI.). Rosamin, ein roter Farbstoff, welcher sich prachtvoll ... gelber Fluoreszenz in W. und A. löst, wurde von HEYMANN u. REY durch Kondensation von $C_6H_5CCl_3$ und $2C_6H_4(OH)^1.N^3(CH_3)_2$ dargestellt. BAYER & Co. (D. R. P. 62574) erhielten analoge Farbstoffe aus aromatischen Aldehyden. *Tetramethyldiamidodioxytriphenylmethan*, $C_{23}H_{26}N_2O_2$, Kondensationsprod. von C_6H_5CHO u. $C_6H_4(OH)$.N$(CH_3)_2$ (in verd. A. und H_2SO_4), rosa gefärbte Tafeln, F. 176°; das Benzoylderivat wird in schwefelsaurer Lsg. mit PbO_2 intensiv grün gefärbt. Aus dem Kondensationsprod. bildete sich mit konz. H_2SO_4 ebenso wie beim Pyronin ein inneres *Anhydrid*, welches zugleich eine $-SO_3H$-Gruppe (wahrscheinlich im Benzaldehydrest) aufgenommen hatte. Na-Salz, $C_{23}H_{23}N_2O.SO_3Na$, schwach rote, blau schimmernde Nadeln. Diese Leukosulfos. geht bei ihrer Oxydation mit $FeCl_3$ oder $NaNO_2$ in den entsprechenden *Farbstoff* $C_{23}H_{22}N_2O.SO_3$ über, grüngoldig glänzende Blättchen und Nadeln. (J. pr. Chem. **54**. 217—58. 28/10. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. anal. u. techn. Chemie.) v. SOD...

L. Francesconi, *Über die Konstitution der Oxydationsprodukte der Santonine.* Nach der Gleichung:

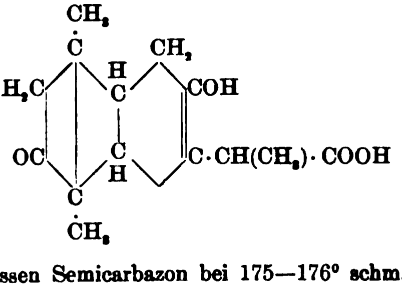
$$C_{15}H_{20}O_4 + 9O = H_2O + 2CO_2 + C_{13}H_{18}O_8$$

entsteht aus Santons. bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte eine vierbasische S. (α), F. 176°, welche ein Monoanhydrid $C_{13}H_{16}O_7$, F. 193°, und beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein Dianhydrid (β'), F. 151°, liefert. Beide Anhydride verwandeln sich bei der Aufnahme von W. in eine isomere, vierbasische S. β, F. 130°, welche ein Dianhydrid (α'), F. 134°, liefert. Das Dianhydrid (α') wird durch W. in α, durch Erwärmen in β' verwandelt. Beide vierbasische SS. verbinden sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin, addieren Brom nicht und entfärben auch Permanganat nicht und werden deshalb als Cyklomethylene angesehen. — Wird die S. α mit NaOH auf 250—260° erwärmt, so zerfällt sie:

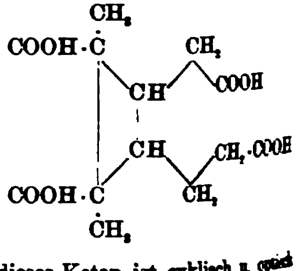
$$C_{13}H_{18}O_8 + 2H_2O = H_2 + CO_2 + CH_3COOH + C_{10}H_{16}O_6$$

in Wasserstoff, CO_2, Essigs. und zwei isomere dreibasische SS. eine inaktive F. ... und eine rechtsdrehende, welche leichter schmelzbar ist. Auch diese SS. verbinden sich nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Brom und entfärben Permanganat nicht. — Wird die Alkalischmelze höher, auf 380—400°, erhitzt, so destilliert ein Keton, $C_8H_{14}O$, von Pfefferminzgeruch, K. 169—171°, dessen Oxim bei 117,5—118,5°

I.



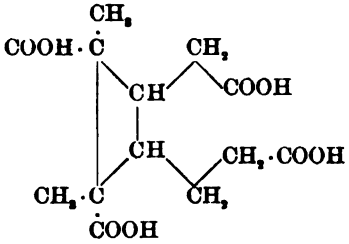
II.



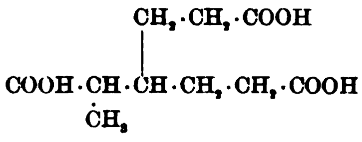
dessen Semicarbazon bei 175—176° schm. Auch dieses Keton ist cyklisch u. optisch inaktiv. Durch HJ und roten Phosphor wird das Keton in einen KW-stoff C_8H_{16}, K. 134° verwandelt. — Bei 190—200° verwandelt sich die S. α in ihr Monoanhydrid, bei 260—280° verliert sie auch noch CO_2 und liefert das Anhydrid einer zweibasischen Ketons. Die aus W. krystallisierte Ketons. $C_{12}H_{16}O_6$ selbst schm. bei 216°, ...

sie sich in ihr Anhydrid verwandelt, liefert einen Dimethylester, F. 92—93°, und einen Monomethylester, F. 90°. Das Oxim der Ketons. schm. bei 188°, das Oxim des Dimethylesters bei 121°, das Semicarbazon des Dimethylesters bei 168°. Alle Derivate der Ketons. und diese selbst sind optisch aktiv.

III.

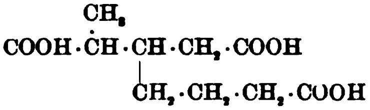


IV.

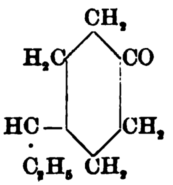


Alle diese Rkk. erklärt Vf. mit folgenden Formeln. Durch den Baryt wird die doppelte Bindung nach der Seitenkette hin verschoben, darum kommt der Santons. die Formel I. zu. Diese Formel erklärt, dafs die Santons., abweichend vom Santonin, kein desmotropes Prod. liefert, erklärt ferner die Beständigkeit des Amins ihres Ä. und erklärt endlich, warum das Santonin bei der Oxydation fast völlig verbrannt wird, die Santons. aber nicht. Bei der Oxydation liefert die Santons. die vierbasische S. (α) II., von welcher eine Transform β III. möglich u. dargestellt ist. Beide Isomeren bilden dasselbe Monoanhydrid mit dem Dimethylbernsteinsäurerest ihrer Formel, und jede von ihnen bildet je ein Dianhydrid mit dem anderen Rest, welche unter einander im ähnlichen Sinne stereoisomer sind, wie die SS. selbst.

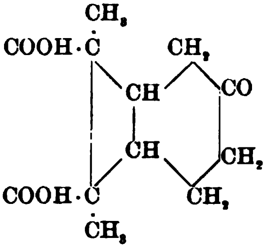
V.



VI.



VII.



Den beiden dreibasischen SS. mufs nach der Spaltungsrk. je eine der Formeln IV. und V. zukommen. Die dreibasische S. IV. hat nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ist daher racemisch inaktiv entsprechend der S., F. 125°, die S. V. dagegen hat zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und entspricht demgemäfs der inaktiven Säure. Aus einer dieser dreibasischen SS. mufs das Keton $C_{18}H_{14}O$ entstanden sein. Von den vier dieser Entstehung entsprechenden Formeln wählt Vf. die Formel VI., weil das Keton inaktiv ist und den charakteristischen Pfefferminzgeruch der Hexamethylenketone zeigt. Demgemäfs wäre der KW-stoff C_8H_{16} das bisher unbekannte *Hexahydroäthylbenzol*. Der zweibasigen Ketons. $C_{12}H_{18}O_5$ soll endlich die Formel VII. zukommen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 5. II. 214—22. 20/9. Rom. Chem. Univ.-Instit.) Fromm.

A. Michaelis, *Über die Chlorphosphine der aromatischen Reihe und ihre Derivate.* Es giebt drei Wege zur Darst. der Chlorphosphine. 1. Durchleiten von KW-stoff und PCl_3 durch ein glühendes Rohr; nur anwendbar bei der Darst. des Phenylchlorphosphins. 2. Erhitzen einer aromatischen Hg-Verb. mit PCl_3 auf 200—250°; Anwendbarkeit allgemein; Ausbeuten gering; wichtig für die Konstitutions- und Ortsbestimmungen. 3. Kochen des aromatischen KW-stoffes mit PCl_3 in Gegenwart von reinem Chloraluminium. Ausbeuten bei Verwendung von Bzl. selbst schlecht, bei Verwendung von substituierten Benzolen besser bis sehr gut. Jodbenzol, Benzonitril, Benzophenon und Benzoësäureäthylester versagen bei dieser Rk., Chlor- und Bromtoluol reagieren schlecht, Acetophenon in anderer als der gewünschten Weise. — Während $POCl_3$ nicht mit aromatischen KW-stoffen in Ggw. von Chloraluminium reagiert, tritt diese Rk. mit $PSCl_3$ gut ein. Die physikalischen Konstanten der dargestellten Chlorphosphine finden sich in der folgenden Tabelle:

	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Spezifisches Gewicht
Phenylchlorphosphin, $C_6H_5PCl_2$	222°[1])	—	1,319 bei 20°[1])
p-Monochlorphenylchlorphosphin, $C_6H_4<^{PCl_2}_{Cl}$	254°	—	1,425 bei 17°
p-Monobromphenylchlorphosphin, $C_6H_4<^{PCl_2}_{Br}$	272°	—	1,689 bei 15°
p-Anisylchlorphosphin, $C_6H_4<^{PCl_2}_{OCH_3}$	250°	—	1,076 bei 15°
p-Phenetylchlorphosphin, $C_6H_4<^{PCl_2}_{OC_2H_5}$	266°	—	—
Tolylchlorphosphine, $C_6H_4<^{PCl_2}_{CH_3}$			
p-Tolylchlorphosphin	245°	25°	—
m-Tolylchlorphosphin	235°	—	1,282 bei 22°
o-Tolylchlorphosphin	244°	—	1,307 bei 18,5°
Xylylchlorphosphine, $C_6H_3<^{PCl_2}_{(CH_3)_2}$			
m-Xylylchlorphosphin 1,3,4	257°	—	—
p-Xylylchlorphosphin 1,4,2	254°	—30°	1,250 bei 18°
p-Äthylbenzolchlorphosphin, $C_6H_4<^{PCl_2}_{C_2H_5}$	251°	—	1,227 bei 17°
Pseudocumylchlorphosphin, 1,2,4,5, $C_6H_2<^{PCl_2}_{(CH_3)_3}$	279°	—	1,235 bei 20°
Mesitylchlorphosphin	274°	36°	1,205 bei 15°
Cumylchlorphosphin, $C_6H_4<^{PCl_2}_{C_3H_7}$	269°	—	1,190 bei 12°
Cymylchlorphosphin, $C_6H_3(PCl_2)(CH_3)(C_3H_7)$	276°	—	—
Diphenylmethanchlorphosphin, $C_6H_4<^{PCl_2}_{CH_2C_6H_5}$	221° bei 20 mm	—	1,182 bei 17°
Dibenzylchlorphosphin, $C_6H_4<^{PCl_2}_{CH_2.CH_2C_6H_5}$	250° bei 60 mm	2°	—

[1]) Korrig. 224,6°. Spez. Gewicht bei 0° (gegen Wasser von 4°) 1,3428.

Die *Chlorphosphine*, $C_6H_5PCl_2$, sind farblose, an der Luft rauchende Fll. von unangenehmem Geruch und starkem Lichtbrechungsvermögen; sie werden durch HJ

und HBr in die entsprechenden Jod- und Bromphosphine durch AgCN und AgSCN in die Cyan- und Rhodanphosphine verwandelt. Durch Wasser werden die Chlorphosphine zersetzt:

$$C_6H_5PCl_2 + 2H_2O = C_6H_5PO_2H_2 + 2HCl$$

und so phosphinige Säuren gebildet. Bei den Chlorphosphinen der tertiären Amine tritt noch eine Nebenreaktion ein. Wie W. wirkt auch A., aber nicht Alkoholate, durch welche O-Phosphine, z. B. $C_6H_5P(OC_2H_5)_2$, gebildet werden. Mit Aldehyden reagieren die Chlorphosphine wohl nach der Gleichung:

$$CH_3CHO + C_6H_5PCl_2 = \underset{\displaystyle Cl_2P.C_6H_5}{CH_3.CH \;\; O}$$

Die Produkte der Rk. sind nicht isolierbar, werden indessen durch Wasser nach der Gleichung:

$$\underset{\displaystyle Cl_2P.C_6H_5}{CH_3.CH \;\; O} + 2H_2O = CH_3CH\left\langle{OH \atop PO<{C_6H_5 \atop OH}}\right. + 2HCl$$

in Oxalkylphenylphosphinss. zers.

Ähnlich entstehen aus Ketonen und Chlorphosphinen in Ggw. von P_2O_5 Verbb., die durch W. zers. werden; so erhält man aus Aceton Diacetonphenylphosphinsäure, $(CH_3)_2.CH.CH\left\langle{PO<{C_6H_5 \atop OH} \atop COCH_3}\right. + H_2O$. Mit Piperidin reagieren die Chlorphosphine leicht unter Bildung von sehr interessanten N-Phosphinen. Phenylhydrazin reagiert unter Bildung von Phosphinhydrazonen, $C_6H_5P:N.NHC_6H_5$. Chlor u. Brom werden von Chlorphosphinen addiert zu Tetrachloriden oder Chlorobromiden, $kPCl_4$ u. $RPCl_2Br_2$, welche von feuchter Luft in Oxychlorphosphine, von W. in Phosphinss., von salzsauren primären Aminen in Verbb. $R(NHC_6H_5)_3PCl$ verwandelt werden. — *Oxychlorphosphine*, $RPOCl_2$, entstehen am besten nach der Gleichung:

$$RPCl_4 + SO_2 = RPOCl_2 + SOCl_2$$

und werden durch W. in Phosphinss., von NH_3 zum Teil in Amide, von Anilin in die Anilide, $R.PO(NHC_6H_5)_2$, von HCl-Anilin je nach den Bedingungen in Anilidchloride, $R.PO<{NHC_6H_5 \atop Cl}$, oder in Oxyphosphazoverbb., $R.PO:NC_6H_5$, übergeführt. Mit Piperidin bilden die Oxychlorphosphine die Oxyde der N-Phosphine, $C_6H_5PO.(NC_5H_{10})_2$, mit Phenylhydrazin die Hydrazide $R.PO(NH.NHC_6H_5)_2$, mit einatomigen Phenolen entweder die Ester $R.PO(OC_6H_5)_2$, oder deren Chloride $RPO<{OC_6H_5 \atop Cl}$, mit Brenzkatechin die Verb. $C_7H_7P<{O \atop O}>C_6H_4$.

Die *phosphinigen Säuren* $R.PO_2H_2$ krystallisieren meist, sind einbasisch u. zerfallen beim Erhitzen nach der Gleichung:

$$3RPO_2H_2 = RPH_2 + 2RPO(OH)_2$$

in Phosphine und Phosphinss.; von dieser Rk. machen nur die Derivate der tertiären Amine eine Ausnahme. Durch Erwärmen im Luftstrome gehen die phosphinigen SS. in Phosphinss. über, ihre Phenylhydrazinsalze und ihre Eisenoxydsalze sind meist wl. in k. W. Die phosphinigen Säuren reduzieren Silbersalze unter Silberabscheidung, Sublimat zu Kalomel. Die *Phosphinsäuren* $R.PO(OH)_2$ krystallisieren gut, sind l. in W., A. und Ä., zerfallen beim Erhitzen in KW-stoff und Metaphosphorsäure und liefern beim Erhitzen mit den Oxychloriden Anhydride, die Phosphinoverbb.:

$$RPO(OH)_2 + RPOCl = 2RPO_2 + 2HCl,$$

welch' letztere in mehreren Modifikationen zu existieren scheinen. Die Phosphinss. sind zweibasisch, sie werden durch Halogene in Phosphors. u. Halogenkohlenwasserstoff gespalten, durch Erhitzen mit HNO_3 nitriert. So entstandene Nitroverbb. können zu Amidophosphinss. reduziert werden. Die Seitenketten der Homologen der Phenylphosphins. können zu Carboxyl oxydiert und so Phosphincarbons. dargestellt werden. Die *Phosphine* RPH_2 sind farblose Fll. von intensivem Geruch, die an der Luft oder durch festes Kali sich zu phosphinigen SS. oxydieren. Die physikalischen Konstanten der Phosphine sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	Siedepunkt. Grade	Schmelzpunkt. Grade
Phenylphosphin, $C_6H_5PH_2$	160	—
p-Chlorphenylphosphin, $C_6H_4<^{Cl}_{PH_2}$	196	17
p-Bromphenylphosphin, $C_6H_4<^{Br}_{PH_2}$	197	40
p-Tolylphosphin, $C_6H_4<^{CH_3}_{PH_2}$	178	4
Äthylbenzolphosphin, $C_6H_4<^{C_2H_5}_{PH_2}$	200	—
Pseudocumylphosphin, $C_6H_2<^{(CH_3)_3}_{PH_2}$	216	—
Mesitylphosphin, $C_6H_2<^{(CH_3)_3}_{PH_2}$.	125 bei 25 mm	40
Diphenylmethanphosphin, $C_6H_4<^{CH_2C_6H_5}_{PH_2}$ . .	184 bei 20 mm	46

Obwohl sich die Phosphine nur wenig in konz. HCl lösen, bilden sie doch Platindoppelsalze, $[R.PH_3]_2PtCl_6$. In konz. HJ l. sich die Phosphine zu Salzen $R.PH_3J$. Mit Chlorphosphinen bilden die Phosphine Phosphoverbb. RP : PR, mit Zinkalkylen am P substituierte Phosphine, z. B. $CH_3.C_6H_4P(CH_3)_2$.

Phenylchlorphosphin und Phenylbromphosphin sind bereits früher beschrieben. *Phenylcyanphosphin*, $C_6H_5P(CN)_2$, K_{20}. 144—145°, entsteht aus Phenylchlorphosphin und AgCN, ist beständig gegen W., wird aber durch Alkalien in Cyanid und phosphinigsaures Salz zerlegt. *Phenylrhodanphosphin*, K_{20}. 205—207°, wird analog auf dem Wasserbade bereitet. *Phenylphosphinsäurediamid*, $C_6H_5PO(NH_2)_2$, F. 189°, l. in W. u. A., wl. in NH_3, unl. in Chlf., Ä., Bzl., entsteht durch Eintropfen von Phenyloxychlorphosphin in konz. NH_3 und wird durch sd. W. in das Ammoniumsalz der Phenylphosphins. verwandelt. Analog entsteht das entsprechende Dianilid, Nadeln aus A., F. 211°, aus Anilin und Phenyloxychlorphosphin. Reagieren Phenyloxychlorphosphin und HCl-Anilin bei 150°, so entsteht neben obigem Anilid das Chlorid, $C_6H_5PO<^{NHC_6H_4}_{Cl}$, welches durch sd. verd. NH_3 in *Anilin-N-phenylphosphinsäure*, $C_6H_5PO<^{NHC_6H_5}_{OH}$, F. 125°, verwandelt wird. Der Phenolester der letzteren S. entsteht aus Phenol und dem entsprechenden Säurechlorid und zeigt F. 83°, K_{21}. 235°. Bei der Einw. von Phenyloxychlorphosphin auf 4 Mol. Phenylhydrazin entstehen 2 Mol. Phenylhydrazinchlorhydrat und *Phenylphosphinsäurephenylhydrazid*, F. 175°. *Phenylmethylphosphinsäure*, F. 133°, entsteht, indem Phenyldipiperidinmethylphosphoniumjodid durch Ag_2O in das Hydroxyd übergeführt und aus letzterem durch Dest. Piperidin abgespalten wird. Läßt man Phenylchlorphosphin auf Acetaldehyd

wirken und zerlegt das Prod. durch Wasser, so entsteht *Phenyloxäthylphosphinsäure*, $C_6H_5P[CHOH.CH_3]O.OH$, F. 104°, deren Ba-Salz mit $2H_2O$ krystallisiert. Analog wird *Phenyloxybenzylphosphinsäure*, F. 112—114°, bereitet.

Aus Chlorbenzol, PCl_3 u. reinem Aluminiumchlorid entsteht *p-Monochlorphenylchlorphosphin (p-Monochlorphosphenylchlorid)*, $Cl_6C_6H_4PCl_2$, K. 253—255°, welches durch Brom bei 150° in p-Chlorbrombenzol übergeführt wird, mit trockenem Chlor das Monochlorphosphenyltetrachlorid, mit Brom das entsprechende Bromchlorid, F. 216°, liefert. Durch Behandlung des Tetrachlorids mit SO_2 erhält man *Monochlorphenyloxychlorid*, K. 284—285°, D^{20}. 1,4892. Durch Eintropfen des Chlorphosphins in W. entsteht *monochlorphenylphosphinige Säure*, F. 130—131°, deren NH_3-Salz ll. in W. ist, deren Ba-Salz mit H_2O, deren Cu-Salz mit $4H_2O$ krystallisiert, deren Phenylhydrazinsalz bei 169° schm. *Monochlorphenylphosphinsäure*, F. 184 bis 185°, erhält man aus Tetrachlorphosphin oder Oxychlorphosphin durch W.; ihr Ba- und ihre Silbersalse werden analysiert. Durch Erhitzen der letzteren Säure mit dem Oxychlorid in Bzl. entsteht *Phosphinochlorbenzol*, $ClC_6H_4PO_2$, F. 211°, welches sich leicht mit W. in die Phosphins. verwandelt. Wird die Phosphins. in rauch. HNO_3 gelöst, so erhält man *Mononitrochlorphosphinsäure*, F. 166—168°, deren NH_3-, Na-, K-, Ba-, Ca-, Ag-Salze analysiert werden, u. welche durch Zinn u. HCl zur *Amidochlorphenylphosphinsäure* reduziert wird. Diese Amidos. schm. über 270° unter Zers., ihre Ba- und Ag-Salze werden analysiert. Durch trockene Dest. der entsprechenden phosphinigen S. im CO_2-Strom erhält man *Monochlorphenylphosphin*, F. 17°, K. 198 bis 200°, dessen Platinchloridverb. bei 270° noch nicht schm. Durch Einwirkung des Chlorphosphins auf Zinkäthyl entsteht *Diäthylmonochlorphenylphosphin*, K. 255—257°, dessen Jodmethylat bei 97—98° schmilzt. Das Phenylhydrazon des Monochlorphosphenylchlorids, $ClC_6H_4P : N.NHC_6H_5$, entsteht aus dem Hydrazin und dem Chlorid in äth. Lsg. und schm. bei 161°. — Analog werden bereitet *Monobromphenylchlorphosphin*, K. 271—272°, dessen Tetrachlorid, F. 55°, Oxychlorid, K. 290—291°, ferner *monobromphenylphosphinige Säure*, F. 143°, deren K-, NH_3-, Ca-, Ba-, Pt-, Cu-, Anilin-, Phenylhydrazinsalze; das letztgenannte Salz schmilzt bei 181°; dann *Monobromphenylphosphinsäure*, F. 202°, deren saure K-, Ba-, Ag- und neutrale Ag-Salze, weiter *Phosphinobrombenzol*, F. 185—186°, *Nitromonobromphenylphosphinsäure*, F. 185°, u. deren Silbersalz. Sowohl aus den Aluminiumchlorid haltigen Mutterlaugen der Darst. des Ausgangsmateriales, als auch bei der Darst. des *Monobromphenylphosphins*, F. 40°, K. 195—196°, erhält man eine *isomere Monobromphenylphosphinsäure*, F. 265°, welche aus der S. F. 202° nicht dargestellt werden kann. Wie oben werden dargestellt *Diäthylmonobromphenylphosphin*, F. 265°, dessen Platinchloridverb., dessen Jodmethylat, F. 135°, und Jodäthylat, F. 165°, ebenso das Phenylhydrazon des Monobromphosphenylchlorids, F. 160°. — *p-Oxymethylphenylchlorphosphin (p-Anisylchlorphosphin)*, $CH_3O.C_6H_4.PCl_2$, K. 245—253°, K_{12-15}. 130°, kann aus Quecksilberdianisyl, besser aber mit der Aluminiumchloridmethode dargestellt werden. Anisyltetrachlorphosphin schm. zwischen 35 und 40°, Anisyloxychlorphosphin zeigt K_{12-15}. 173°, *anisylphosphinige Säure* schmilzt bei 112°, ihr Phenylhydrazinsalz bei 116°; *Anisylphosphinsäure* schm. bei 158°; ihre sauren K- u. Ba-, ihre Cu-, Ag- u. Eisenoxydsalze, ferner Nickel- und saures Bleisalz und ihr Phenylhydrazinsalz werden analysiert. *Phosphinanisol* schm. bei 52°, *Nitroanisylphosphinsäure*, F. 187°, liefert ein saures Ba-, ein Cu-, ein basisches Co-Salz. *Anisyldiäthylphosphin*, K. 266—267°, D^{18}. 0,9978, liefert eine Platinchloridverb., F. 103°, ein Jodmethylat, F. 91°, dessen Platinverb. bei 142° schm., und ein Jodäthylat, F. 65°, dessen Platinchloridverb. bei 148° schmilzt. — Ganz analog sind bereitet *p-Oxyäthylphenylchlorphosphin*, K. 266°, *phenetylphosphinige Säure*, F. 115°, *Phenetylphosphinsäure*, F. 165°, *Phenetyldiäthylphosphin*, K. 275°, dessen Jodmethylat, F. 60°, eine Platinchloridverb., F. 208°, liefert. (Forts. folgt.) (LIEBIG's Ann. **293**. 193—259. 13/10. Rostock. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Physiologische Chemie.

P. C. Plugge und **A. Rauwerda**, *Fortgesetzte Untersuchungen über das Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Papilionaceen.* Vff. untersuchten die Samen verschiedener Pflanzen aus der Familie der Papilionaceen, besonders aus den Geschlechtern Cytisus, Ulex, Genista, Sophora, Baptisia auf das Vorkommen von Cytisin, in der Hoffnung, dadurch Anhaltspunkte für die Verwandtschaft von Pflanzen, deren Stellung im System nicht genügend bestimmt ist, zu finden. In einer grofsen Anzahl von Spezies dieser Geschlechter wurde nun Cytisin gefunden, in anderen wieder nicht, ohne dafs sich daraus bisher allgemeine Schlüsse ziehen liefsen. Zur Isolierung des Cytisins wurden die Samen gepulvert, mit Kalk vermengt und mit Chlf. extrahiert, der Chlf.-Rückstand mit h. W. ausgekocht und das W. wieder mit Chlf. extrahiert. Der Nachweis des Cytisins geschah nach der GORTER'schen Modifikation (**95**. II. 846), der VAN MOER'schen Rk. mit $FeCl_3$ u. H_2O_2. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **8**. 331—46. November. Groningen.) MUHLERT.

Heffter, *Beiträge zur chemischen Kenntnis der Kakteen.* Vf. giebt einen kurzen Überblick über seine interessanten Unterss. der Kakteenalkaloide, welche in der Hauptsache schon a. a. O. veröffentlicht sind (**94**. II. 565. 1042; **95**. I. 219; **96**. I. 653; II. 393). Die von MERCK als Anhalonium Visnagra in den Handel gebrachte Kaktee (welche wahrscheinlich Mammillaria cirrhifera ist) enthält ein bei Fröschen andauernde Krämpfe erzeugendes krystallinisches Alkaloid. In Phyllocereus Ackermannii, Epiphyllum Russelianum, Astrophytum myriostigma liefsen sich auch minimale Mengen von Alkaloiden nachweisen. Echinocereus mammillosus enthielt ein nicht krystallinisches, auf Frösche lähmend wirkendes Alkaloid, Mammillaria centricirrha, ein Alkaloid ohne physiologische Wirkung, Cereus peruvianus gab ein krystallinisches, hygroskopisches Sulfat einer bei Fröschen Krämpfe erzeugenden Base, Cereus grandiflorus enthält wahrscheinlich ein glykosidisches Herzgift neben Spuren eines Alkaloids. Die Kakteen sind jedenfalls den alkaloidhaltigen Pflanzenfamilien zuzurechnen. (Apoth.-Ztg. **11**.; Sep.-Abdr. v. Vf. Leipzig.) v. SODEN.

L. Mangin, *Vegetation in durch die Atmung verdorbener Luft.* Vf. unters. kürzlich die Zus. der Luft in den Pflanzungen der Pariser Promenaden und fand am Fufse der Bäume einen ungewöhnlich hohen Gehalt an CO_2. Da gleichzeitig an den nämlichen Orten das Wachstum der Bäume aufserordentlich langsam u. kümmerlich war, stellte Vf. zur Erforschung des Einflusses solcher durch die Atmung verdorbenen Luft (reich an CO_2 und arm an O) auf die Vegetation folgende Versuche an: Mehrere gleich grofse Rezipienten wurden unter sich und mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden. In jeden derselben kam eine gleiche Gewichtsmenge Samen, bezw. Knollen und die gleiche Menge W. Zwischen den einzelnen Rezipienten waren Waschflaschen eingeschaltet und am Ausgange einer jeden eine Vorrichtung angebracht zur Entnahme von 1—2 ccm Luft für die analytische Kontrolle. Saugte man nun langsam Luft durch den App., so entzogen die in dem ersten Rezipienten keimenden Pflanzen dieser Luft ein gewisses Volum O und gaben CO_2 an dieselbe ab. Die so veränderte Luft erfuhr im nächsten Rezipienten eine weitere Veränderung im selben Sinne u. s. f. Der Gasaustausch liefs sich genau analytisch kontrollieren. Es wurden Samen, bezw. Knollen von Lein, Rettig, Kresse, Gerste, Erbsen, Mohrrübe und Topinambur verwendet. Vf. konstatierte, dafs durch die Anreicherung der Luft mit CO_2 und entsprechende Verarmung an O zunächst eine Verminderung der respiratorischen Thätigkeit und als natürliche Folge davon eine beträchtliche Verlangsamung des Wachstums eintritt. Aufserdem wird aber auch die Natur des

Oxydationsprozesses nicht unwesentlich verändert, insofern der Quotient $\frac{CO_2}{O}$ gröſser wird. Für Lein betrug am dritten Tage der Keimung die absorbierte Menge O in einer Atmosphäre von 1—3% CO_2 3,29%, die der gebildeten CO_2 1,44%; dagegen in einer Atmosphäre mit 2—5% CO_2 die Menge des verbrauchten O 1,45%, die der abgegebenen CO_2 1,04%. Der Quotient $\frac{CO_2}{O}$ ist bei 1—3% CO_2 in der Atmosphäre = 0,51, bei 2—5% = 0,74. Es wird also in einer kohlensäurereichen und sauerstoffarmen Atmosphäre die Menge O, welche zur Bildung anderer Verbb. als CO_2 dient, beträchtlich vermindert. (Journal d'Agriculture pratique **1896**. I. 491—93; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **25**. 689—90. Oktober. [Ref. RICHTER.].) HAEFCKE.

Wilhelm Bersch, *Über die Entstehung von Zucker und Stärke in ruhenden Kartoffeln.* Werden Kartoffeln sehr langsam in den gefrorenen Zustand übergeführt, oder werden sie längere Zeit bei einer Temperatur aufbewahrt, welche sich nahe dem Gefrierpunkt der Kartoffeln bewegt, ohne jedoch denselben zu erreichen, so verwandelt sich ein Teil der Stärke in Zucker. Dagegen ist in Kartoffeln, welche rasch in den gefrorenen Zustand übergingen, kein Zucker nachzuweisen. Der eigentliche Gefrierpunkt der Kartoffeln liegt bei —1° C. Eisbildung in den Zellen tritt jedoch erst bei Überkältung auf —3° C. ein. Nach dem Auftauen geht eine wirklich gefrorene Kartoffel schnell in faulige Zers. über. Groſse Knollen scheinen relativ weniger Zucker zu bilden als kleinere derselben Sorte. Die Zuckerbildung ist zeitlich verschieden und die Verteilung des Zuckers in den Knollen eine ungleichmäſsige. Von ganz bedeutendem Einfluſs ist der Wassergehalt der Kartoffeln, und gleichfalls sehr in Betracht kommt das Alter. Ausgiebige Unterss. über diesen Gegenstand sind von MÜLLER-Thurgau 1885 angestellt. MEISSL und WAAGE ermittelten, bezw. bewiesen dann, 1. daſs bei der Abkühlung der Kartoffeln Zucker entsteht, 2. daſs dieser Zucker der Hauptsache nach Rohrzucker ist, 3. daſs ein Teil dieses Zuckers bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Stärke überzugehen vermag. Vf. unternahm nun, festzustellen, wie groſs die Menge Zucker ist, welche einerseits veratmet und andererseits in Stärke übergeführt wird. Es wurden zu den dahinzielenden Verss. von zwei Sorten „Kipfler“ und „runde gelbe Praller“ ganz tadellose und gleichmäſsige Exemplare verwandt. D. 1,083, bezw. 1,088. Die Kartoffeln wurden in einer groſsen Kiste verpackt im Freien in einen Schneehaufen gebracht. In die Mitte der Kiste reichte ein mit der Auſsenluft kommunizierendes, eisernes Rohr. Ein ständig in demselben befindliches Thermometer ermöglichte, zu konstatieren, daſs die Temperatur in der Mitte nie unter —1° C. fiel. Nach sechs Wochen wurde die Miete geöffnet und das Material analysiert, was natürlich auch vor der Einmietung geschehen war. Es ergab sich, 1. daſs die entstehenden Zuckerarten Rohrzucker und Dextrose sind. Es kann jedoch auch Dextrose der Hauptsache nach entstehen. Es ist nicht ausgeschlossen, daſs hierauf die Rk. des Zellsaftes von Einfluſs ist. 2. Werden süſse Kartoffeln wieder auf gewöhnliche Temperatur erwärmt, so wird ein Teil des Zuckers veratmet, und zwar ist dann die Intensität der Atmung bedeutend stärker, als jene nichtsüſser Kartoffeln. Ein anderer Teil des Zuckers wird wieder in Stärke umgebildet. Nach Vf.'s Verss. beträgt letztere Menge ungefähr 62%; es ist jedoch mit aller Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daſs auch dabei die Sorte und auch die Individualität der einzelnen Knollen mitbestimmend ist. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **25**. 766—93. [August.] Wien. K. k. Landw.-chem. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

E. Bogdanow, *Über die Fette des Fleisches.* Die von DORMEYER (**95**. II. 578) mitgeteilten Resultate, daſs ein Teil des in tierischen Organen vorhandenen Fettes nur sehr schwer durch Ä. extrahierbar ist, lieſsen vermuten, daſs der durch Ä. schwer

ausziehbare Teil des Fettes anderer Natur als das bekannte ist. Die Vers., bei [illegible] das durch fraktionierte Extraktion gewonnene Fett untersucht wurde, zeigen, [illegible] thatsächlich zwei Fette im Fleische anzunehmen sind, die durch verschiedene, [illegible] lich konstante Zahlen für die Menge der gesammten Fettes charakterisiert [illegible] können. Das schwer extrahierbare Fett enthält relativ grofse Mengen [illegible] Fettes. und ähnelt dem Butterfett. Nach der mkr. Unters. ist dieses Fett [illegible] Fett des Muskelplasmas anzusehen. (PFLÜGER's Arch. 65. 81—89. Berlin. [illegible] siolog. Inst. d. K. landwirtschaftl. Hochschule.) SIEGFRIED.

Sigmund Fränkel, *Zur Kenntnis der Zerfallprodukte des Eiweifses bei [illegible] und tryptischer Verdauung.* Durch Ausziehen des aus Hühnereiweifs durch [illegible] verdauung dargestellten Amphopeptons in A. u. Fällen mit Ä. erhält Vf. ein [illegible] freies Präparat. Aus der alkoh. Lsg. des Amphopeptons entstanden nach Zusatz [illegible] alkoh. Lsg. von Pikrins. beim Eindampfen Krystalle, die 29,98% C, 2,91% H [illegible] 21,75% N enthielten. Durch Lösen von Antipepton in A. und Fällen mit Ä. [illegible] ein schwefelfreies Präparat erhalten. Eine Albumose, ein Originalpräparat [illegible] MATTHES, war ebenfalls schwefelfrei. Durch Zers. von Deuteroalbumose mit [illegible] Salzs. wurde ein in A. l. Teil des Reaktionsprod. gewonnen, der aus der [illegible] durch Ä. als sirupöse, braune Fällung abgeschieden wurde. Diese entwickelte [illegible] Erwärmen mit Lauge einen intensiven Geruch nach Pyridin. (Wien. Lab. für [illegible] Chemie von E. LUDWIG. Sep. vom Vf.) SIEGFRIED.

M. Kaufmann, *Methode zum Studium der chemischen Umsetzungen im [illegible] körper.* Die Versuchstiere werden in einen Metallkasten von 26 l Inhalt [illegible] der als Kalorimeter und Respirationskammer dient. Zur Aufzeichnung der [illegible] turen der Luft im Kasten u. der des umgebenden Raumes werden selbstregistrierende Thermometer verwendet. Es wird vorher ermittelt, wie viel Kalorien erforderlich [illegible] um bestimmte Differenzen zwischen den Temperaturen des Kastens u. des [illegible] den Raumes hervorzurufen. Während der 5 Stdn. dauernden Verss. wird die [illegible] nicht ventiliert. Am Ende des Vers. werden Luftproben entnommen u. auf [illegible] u. Sauerstoff analysiert u. der Harnstickstoff ermittelt. (Arch. Physiol. norm. et [illegible] 1896. Nr. 2; Centr.-Bl. f. med. Wiss. 34. 756. 31/10. Ref. A. LOEWY.) SIEGFRIED.

Julius Pohl, *Zur Kenntnis des oxydativen Fermentes.* Der Extrakt [illegible] Hunde- oder Rindslebern oxydierte ebenso wie aromatische Aldehyde Formaldehyd, gab aber entgegen den Mitteilungen SPITZER's (95. I. 1176) nicht die Indophenolrk. Extrakte der Blätter von Sambucus nigra, Syringa vulgaris oder Ailanthus [illegible] gaben die Indophenolrk., oxydierten jedoch nicht Formaldehyd. Das Extrakt von [illegible] nadeln war sehr wirksam in Betreff der Indophenolbildung aus α-Naphtol und [illegible] phenylendiamin, oxydierte aber nicht Salicylaldehyd, Formaldehyd u. [illegible] Indophenolrk. gab auffallenderweise reines Amygdalin, nicht aber altes Terpentin. Vf. warnt daher davor, die Indophenolrk. als Mafsstab für die Oxydationsfähigkeit von Fermenten zu benutzen. In den Geweben müsse man mehrere von einander unabhängige Formen der Oxydation annehmen, von denen die eine der Oxydation von Aldehyden der Fettsäure- und aromatischen Reihe, die andere der Indophenolbildung entspräche. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 38. 65—70. 22/10. [7/4.] Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Universität.) SIEGFRIED.

Max Rubner, *Über einige Veränderungen der Eisubstanz.* Vf. stellt die Unterschiede in den makroskopischen Veränderungen ohne und bei Infektion der [illegible] bestandteile durch Bakterien zusammen. Wenn man frisches Eiweifs mit dem [illegible] fachen Vol. A. fällt, so entsteht ein farbloses, beim Dotter ein von Lutein [illegible] gefärbtes Filtrat. Die Filtrate vom Eiweifs sind gegen Lackmus- und Rosolsäure [illegible] alk., diejenigen vom Dotter schwach sauer. Das Gesamtgemisch des Eies zeigt [illegible]

ı **Eiweifs** eingeschlossene Zucker läfst sich durch Fällung des alkoi
m **vierfachen** Vol. Ä. nachweisen. Veränderungen des Eies bei a
nung im Thermostaten bei 40,5—40,7° C. machen sich durch ein
Beschaffenheit des Dotters und eine namentlich in der zweiten
ıre **Verflüssigung** des Eiweifses geltend, wobei in letzterem graue
hten sind. Das alkoh. Filtrat wird gelblich und die Rk. vermindeı
ı **geimpften** Eiern prägen sich sehr rasch erheblichere Änderungen
die H_2S-Bildung vom Vf. eingehender besprochen wird. Vf. sieht ı
:her an, die in geschlossenen kleinen Kölbchen, event. nach An
em Bleipapier eintritt. Die Eiweifsalkoholfällung nimmt bei Ggw.
gelblichen Ton an, die Rk. wird neutral; das Auftreten gelber F
ıen Infektionen durch Bakterien der Choleragruppe ist nicht a
ngung zu beziehen, sondern auf Beimengung eines in A. ll., gelben I
anchen Fällen bleibt die Eisubstanz in der Rk. wenig verändert, b
t die alk. Rk. immer mehr ab und geht in die sauere Rk. über (Vib
ragruppe). Die Säuerung geht mit dem Verschwinden des Zuckers
)as Auftreten von H_2S bewirkt einmal das Schwinden der alk. Rk.
g der Monocarbonate. Bei Berührung von H_2S mit dem Eialbumir
unerheblicher Bruchteil des Gases gebunden und in Sulfid übergefühı
)gw. desselben vielen Beobachtern entgangen ist. Vf. schildert das
reichlich in die Eisubstanz eingeleitetem H_2S u. damit in Verb. des z
aoniumsulfid. Die beim gekochten Ei um den gelben Dotter zu beo
liche Zone entsteht durch Alkalisierung der Dotterwandzone von seiteı
nden Eiweifses und Aufnahme des beim Erhitzen des Eies freiwerdeı
e Eigenschaft haftet dem Vitellin an, das offenbar mit dem Eisengehal
t, und zwar mit dem von BUNGE beschriebenen, eisenhaltigen Nucle
g. Rundsch. **6.** 761—64. Hyg. Inst. Berlin.) PROS

A. Schattenfroh, *Über die Wirkung der stickstoffwasserstoffsauren nzliche Mikroorganismen.* Bereits von LOEW (**91.** I. 34; **92.** I. 51) a
ss. haben ergeben, dafs die von CURTIUS hergestellten Stickstoffwassers
lere tierische Organismen starke Gifte sind. Vf. hat mit dem Na- und
Stickstoffwasserstoffs., N_3H, Verss. angestellt, zu denen Schimmelpilze, S
iltpilze verwendet wurden. Die Konzentrationen der Salze bewegten sich
$^1/_{20}$ ‰. Bac. subtilis wurde durch $^1/_2$ ‰ Na_3N, Bac. prodigios. durch $^1/_2$
r NH_4N_3 abgetötet. Für Hefen, Cladothrix genügten dazu schon $^1/_{10}$'
. typhi ging bei $^1/_2$ ‰ NH_4N_3 und Bact. coli erst bei 1 ‰ zu Grunde, M
illen wurden durch $^1/_{10}$ ‰, Streptokokken und Staphylokokken durch $^1/$
$[_4N_3$ desinfiziert. (Arch. Hyg. **27.** 231—33. Hyg. Institut. Univ. M
PROSI

R. Thiele, *Die Temperaturgrenzen der Schimmelpilze in verschiedene ngen.* Als Studienobjekte dienten Asp. niger und Penic. glauc.; für d
ziell zu ermitteln versucht, ob eine Verschiebung des Maximums durch
onderen Nährstoffe, ihre Konzentration oder endlich durch die Rk. der
lelt wird. Die Beobachtungen erstrecken sich dabei auf die Konstatie
atsache des Keimens, sowie der Schnelligkeit der Entw. Das Temperatum
ries sich mehrfach als nicht konstant. Es vermag durch die Natur des o
ffes beeinflufst zu werden, so dafs also gegebenenfalls dieser darüber ent
nn, ob bei einer bestimmten Temp. noch eine Pilzentw. stattfindet. So k
nc. glauc. bei 35—36° C. noch zur Entw. auf Glycerin und Natriumformi
gegen auf Traubenzuckerlsg. von 4 % (Grenze war hier 31° C.). Für
urde eine Verschiebung des Maximums nur bei Ernährung durch Am eise

75*

pression von 3° C.) konstatiert. Ähnlich können auch Konzentrationsänderungen wirken, so daſs eine Zunahme der Konzentration der Zuckerlsg. das Temperaturmaximum um 4° C. nach oben verschiebt. Glycerin und Ameisensäure bewirken hinsichtlich der Keimung keine Änderung, dagegen eine solche mit Rücksicht auf die Gesamtentw., die speziell bei der Ameisens. mit zunehmender Konzentration wieder in einer Depression zum Ausdruck kommt. Der Einfluſs der besonderen Rk. der Nährlsg. endlich ist zwar nur ein geringer, wenngleich ebenfalls wahrnehmbarer. Merklich störend ist nur die etwas stärkere Acidität, indem hier das Wachstum schlechter war, als auf den Substraten mit neutraler Rk.

Der Nährwert eines Stoffes wird von der Temperatur beeinfluſst und ist somit bis zu einem gewissen Grade von dieser abhängig. (Diss. Leipzig 1896. 6 Tafeln. Bot. Inst.; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2.** [Abtlg. II.] 583—85.) Proskauer.

J. Wittlin, *Bakteriologische Untersuchungen der Mineralquellen der Schweiz. I. Schwefelthermen. Die Thermalquellen Badens.* Untersucht wurden die Quellen in Hotel (Straſsenquelle u. Paradiesquelle) u. das W. im Verenahofe von der Verenaquelle. Ihre Temperaturen betrugen 46,8—46,9° C. Mit Ausnahme von Bac. fluoresc. liquefac., der im Trinkw. sehr häufig angetroffen wird, und noch dreier anderer Arten, deren Zahl in W. eine äuſserst geringe war u. die von auſsen her in dasselbe geraten waren, wurden im Thermalw. sonst keine Bakterien angetroffen. Die gefundenen Keime entwickelten sich erst, wenn sehr groſse Mengen W. zu den Kulturverss. verwendet worden waren. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2.** [Abtlg. II.] 579—83. Bern.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

Georg Hillebrecht, *Experimentelle Beiträge zur Bedeutung der Alloxurkörper im Eiweiſsstoffwechsel.* Vf. hat mittels der neueren analyt. Verff. die Beteiligung der Nucleïne, speziell wie groſs der Anteil derselben an verschiedenen Arten der Eiweiſsabschmelzung vom Körper ist, untersucht. Als Normalwerte für die Tagesmengen des Alloxur-N u. Harnsäure-N hat Vf. die von Krüger bestimmten Werte 0,2814, bezw. 0,2333 g angenommen. Die Eiweiſsabschmelzung bei Unterernährung mit wenig Eiweiſs und relativ viel Calorien verminderte mit der Gesamtstickstoff- auch die Alloxurausscheidung, mithin auch den Kernzerfall im Körper. Unterernährung mit vorwiegend eiweiſshaltigem Material und wenig Calorien brachte neben Steigerung der Gesamtstickstoff-Ausscheidung des Körpers eine Abnahme des normalen Kernzerfalls hervor. Derselbe wurde aber, wenn anders der Ursprung der Alloxurkörper aus den weiſsen Blutkörperchen nach Horbaczewski's Auffassung richtig und ein direkter Einfluſs des Nahrungseiweiſses auszuschlieſsen ist, durch die nach eiweiſsreicher Nahrung auftretende Verdauungshyperleukocytose und den nachherigen Zerfall der neugebildeten Blutzellen derart überkompensiert, daſs im Harne eine ververmehrte Alloxurmenge erschien.

Fieberhafte Infektionskrankheiten, wie Typhus, Pneumonie u. Scharlach brachten Steigerung der Eiweiſszers., der Alloxurausscheidung und somit des Kernzerfalles zu Stande, der nicht auf Inanition, sondern auf die Anwesenheit toxischer Substanzen im Kreislauf zurückzuführen war. — Das Thyrojodin, welches zwar keine Temperatursteigerungen zur Folge hatte, vermochte bei durchaus genügender Kost erhöhten Eiweiſszerfall u. damit Vermehrung der Alloxurkörper im Urin mit sich zu bringen. Vf. betont, daſs bei der Verwertung der Alloxurausscheidung im Urin zu diagnostischen Zwecken mit besonderer Vorsicht zu Werke gegangen werden solle; alle physiolog. Einflüsse, besonders derjenige der Nahrung, müssen dabei in erster Linie berücksichtigt werden. Erwähnt sei schlieſslich noch, daſs Vf. mitunter groſse Ab-

weichungen bei normalem Gesundheitszustande der Versuchspersonen von den oben angeführten KRÜGER'schen Werten beobachten konnte, u. daſs unter pathologischen Verhältnissen die Werte für die Phosphors. in einer einigermaſsen konstanten Beziehung zur Alloxurausscheidung und damit zum Kernzerfall im Körper gefunden werden konnten. (Diss. Berlin. 24/7. 96.; II. Med. Klin. Berlin.) PROSKAUER.

Th. B. Futcher, *Über den Zusammenhang zwischen der sog. perinuclearen Basophilie und der Ausscheidung der Alloxurkörper im Harn.* Aus der Arbeit ist einmal hervorzuheben, daſs die Exkretionsgröſse des Alloxur-Stickstoffes bisher von KOLISCH täglich zu 0,260 g, WEINTRAUD zu 0,344—0,360 g, bezw. 0,433—0,534 g, RICHTER zu 0,380 g, MAGNUS-LEVY zu 0,506 g und vom Vf. zu 0,499—0,551 g bei Gesunden gefunden wurde. Über 0,5 g wird man erst als pathologisch bezeichnen müssen. Die weiteren bei seinen Stoffwechselverss. gemachten Beobachtungen sprechen durchaus nicht für eine regelmässige Koinzidenz von ausgeprägter perinuclearer Basophilie und erhöhter Alloxurkörperausscheidung und auch ebensowenig für ein beschränktes Vorkommen der NEUSSER'schen Granula ausschlieſslich in Fällen von Alloxurdiathese. Der von KOLISCH behauptete Zusammenhang zwischen Alloxurdiathese und perinuclearer Basophilie ist bisher nicht erwiesen. (CBl. inn. Med. 17. 985—1000. Med. Klin. Graz.) PROSKAUER.

H. Zeehnisen, *Über die Anwesenheit der Verdauungsenzyme in Cystenflüssigkeiten und die diagnostische Bedeutung derselben.* Das Ergebnis der über die Ggw. etwaiger Enzyme in pathologischen Fll. unternommenen Verss. war folgendes: Diastatisches Enzym konnte in den meisten Fällen in denselben nachgewiesen werden. In den eiweiſsreichen Transsudaten, Exsudaten, Cystenfl., wie in eiweiſsärmerem Cysteninhalt war von einer tryptischen Wirkung keine Andeutung vorhanden, obgleich diese Fll. wegen ihrer alk. RR. sehr leicht der Fäulnis anheimfallen, ja sogar nicht immer in vollkommen frischem Zustande zur Unters. dargeboten wurden; ebensowenig erzeugte der Zusatz einiger Tropfen $^1/_2$ Normalnatronlauge eine Spur digestiver Wirkung auf Fibrin. Einige Harne ergaben im Gegenteil entweder nach Zusatz einer zur Hervorrufung alk. Reaktion kaum genügenden Alkalimenge tryptische(?), einige andere nach Zusatz von an und für sich nur geringe Quellung des Fibrins herbeiführender HCl-Mengen peptische Wirkung, während wieder in anderen Harnen weder das eine, noch das andere der Fall war. Sterilisierung des Fibrins durch Erhitzen beeinträchtigte diese Wirkungen sehr; man sollte also eine sterile Behandlung des Blutes zur Gewinnung des Fibrins für Verdauungsverss. vornehmen.

Die mitgeteilten Thatsachen mahnen in klinisch diagnostischer Hinsicht zur Vorsicht bei der Beurteilung der diagnostischen Bedeutung event. vorhandener Verdauungsenzyme. Während ein positiver Erfolg der Proben auf die Ggw. von fettspaltendem Enzym (Steapsin) für die Anwesenheit einer Pankreascyste beweisend ist, spricht der negative nicht mit Sicherheit gegen dieselbe. Ebenso wenig liefert das Fehlen tryptischer Wirkungen einen Beweis gegen das Vorhandensein einer Pankreascyste, die Anwesenheit derselben stützt dagegen die Diagnose Pankreasfl. in hohem Maſse. Die diastatischen Wirkungen sind hierfür wertlos. (CBl. f. inn. Med. 17. 1017—23. Amsterdam.) PROSKAUER.

N. Sieber-Schumowa, *Kokkenheilserum.* Das Verf. von EMMERICH-SCHOLL bestrebt die Gewinnung eines Serums, welches der toxischen Eigenschaften nicht beraubt ist, da von letzteren gerade eine Heilwirkung auf maligne Tumoren erwartet wird. Anders liegen die Verhältnisse bei der Methode der Immunisierung der Tiere zwecks Gewinnung von Heilserum, die von BEHRING, WERNICKE, EHRLICH, FRÄNKEL, ROUX u. a. ausgearbeitet worden ist. Hierbei werden Tieren Toxine von stets ansteigender Dosis und von stets zunehmender Virulenz injiziert. Das Blut wird den

Tieren nicht wie bei Emmerich-Scholl im Zustande chronischer Erkrankung entnommen, sondern erst nach Verlauf einer gewissen Zeit nach der Toxininjektion, nämlich dann, wenn das Tier die augenblickliche Vergiftung schon überstanden und unter Einfluſs der eingeführten Toxine Substanzen produziert hat, die sich durch antitoxische Eigenschaften, sowie durch verhütende u. heilende Wirkung auszeichnen. Neben der Immunisierung kleiner Tiere durch verschiedene Kokken vermittels lebender Mikroben oder deren Toxine hat man in neuester Zeit sich bemüht, auch von gröſseren Tieren Serum zu gewinnen, das bei durch Kokken hervorgerufenen Erkrankungen heilkräftig wirkt. Viquera gelang es, verschiedene Tiere mit Staphylococcus pyog. aureus zu immunisieren. Das von ihm erhaltene Staphylokokkenserum erwies sich nur wirksam bei Erkrankungsfällen, die durch die Ggw. des Staph. pyog. aur. hervorgerufen waren, nicht aber gegen Streptokokken. Roger's Serum gegen Streptokokken soll seine schädigende Wirkung unmittelbar auf die Mikroben, nicht aber durch Vermittelung des Organismus und seiner Zellen ausüben. Praktische Erfolge erzielten Roger, de Greille und Marmorek mit Streptokokkenserum bei Angina pseudomembranacea, Puerperalfieber und Erysipel. Marmorek hält alle vorkommenden Abarten der Streptokokken für Repräsentanten ein und derselben Art und erklärt die Unterschiede derselben durch äuſsere Einflüsse auf deren Entw. Zur Immunisierung mit Streptokokken am meisten geeignet sind das Pferd u. der Esel; bei Verwendung von Eselserum am Menschen waren niemals schlimme Folgen zu bemerken. Nie gelang es Marmorek, gute Erfolge bei der Immunisierung mit den bloſsen Toxinen der Streptokokken zu erzielen. Um die Kulturen des Streptococcus erysipelatis hoch virulent zu erhalten, ohne beständig Kaninchen zu opfern, kultiviert man die Streptokokken in einer Mischung von Serum u. Bouillon. Die todbringende Minimaldosis für ein Kaninchen betrug ein Hundertmilliardstel Kubikzentimeter. Marmorek's Serum besitzt nach Chantemesse ohne Zweifel Heilkraft, welche von der Stärke des Serums direkt abhängig ist. In 501 Fällen betrug die Gesamtsterblichkeit nur 2,59%. Ein Kranker vertrug im Laufe von 15 Tagen 300 ccm ohne jede schlimme Folge. Das Serum wurde in drei Stärken: 1:2000, 1:7000 u. 1:30000 appliziert. Wie Marmorek haben auch Dénis und Seclève ein Antistreptokokkenserum von Pferden erhalten, die sie sowohl mit Toxinen, als auch mit Kulturen immunisiert hatten. $^{1}/_{10000}$ ccm ihrer Kulturen rief bei Kaninchen Erysipelprozeſs hervor. — Bereits 1890 stellte Vf. Verss. über die Zersetzungsprodd. der Nährböden, sowie verschiedener Zuckerarten unter Einw. der Entw. verschiedener Streptokokken an, um die Identitätsfrage bei den Streptokokken zu lösen. Allein es wurden hierbei keine übereinstimmenden Resultate erhalten. Der pyogene Streptococcus lieferte stets inaktive Milchs. mit 3 Mol. W., der Erysipelstreptococcus dagegen rechtsdrehende, aktive. Einmal jedoch ergab ein Rose erzeugender Streptococcus inaktive Milchs. mit 3 Mol. W. Daraus ergiebt sich erstens, daſs das pathologische Krankheitsbild sowohl durch die eine, als auch durch die andere der bekannten Streptokokkenarten hervorgerufen werden kann, zweitens, daſs alle bekannten Streptokokkenarten identisch sind, die Prodd. der Nährbodenzers. aber unter Einw. ihrer Lebensprozesse verschieden sein können und von bisher unbekannten Ursachen abhängig sind. Auch bei Unters. der Toxine der verschiedenen Streptokokken wurden wesentliche Unterschiede in ihrer Wirkung auf Tiere nicht bemerkt. Im Vorjahre hat Vf. versucht, Tiere mit Streptokokkenkulturen zu immunisieren und die Virulenz derselben bis zu derselben Stärke zu steigern, welche Marmorek's Kulturen besitzen. Von gröſseren Tieren wurden zuerst Ziegenböcke immunisiert, später auch Pferde mit Streptokokkenkulturen. Alle mit Streptokokken immunisierten Tiere überstanden die Injektionen der Kulturen relativ leicht; an den Injektionsstellen bildeten sich sehr bedeutende Geschwülste, die jedoch schnell in einigen Tagen wieder resorbiert wurden. Das Gewicht der Tiere stieg sogar im Vergleich zum Anfangsgewicht. Die Schutzkraft des Antistreptokokken-

serums von einem gröſseren Ziegenbock war 1 : 10000, die von einem kleineren 1 : 15000. Von Pferden wurde Serum mit einer Schutzkraft bis 1 : 15000 erhalten. Die Ziegen sind nach Vf.'s Meinung ein besonders geeignetes Material zur Gewinnung von Kokkenserumarten, da dieselben die Injektion lebender Kokkenkulturen gut vertragen und die Infektion relativ leicht überstehen. Kokkenserum wirkt nicht immer nur spezifisch, immerhin ist zunächst nur an Krankheiten zu denken, welche durch Ggw. der einen oder anderen Kokkenart als Komplikation hervorgerufen werden. Hierher gehören die Fälle von Pyämie, Septicämie, septischen Diphtherieformen, Rose, Kindbettfieber, Phlegmonen, Osteomyelitis, Karbunkeln u. dgl. Infektionen. Jedenfalls ist jede zu behandelnde Infektion vor der Anwendung der Serumtherapie erst bakteriologisch zu prüfen. Es steht zu erwarten, daſs die streitige Frage über die Identität der Streptokokken durch die Immunisation gel. werden kann. (Pharm. Z. f. Ruſsland 35. 642—46; 657—61; 673—77; 689—93. Moskau. Chem. Abt. d. Kais. Inst. f. Experim.-Medizin.) HEFELMANN.

Pharmazeutische Chemie.

Ferd. Evers, *Über die spezifischen Gewichte von Arzneimitteln und deren Bestimmung bei 100° C.*

	D^{100}.		D^{100}.
Cera alba	0,832—0,835	Sebum ovile, selbst dargestellt	0,889—0,891
Cera flava	0,845—0,847	Adeps suillus	0,891—0,893
Cera flava mit 20% Cera japonica	0,856	Styrax liquid. dep. . .	1,109—1,114
Cera flava mit 20% Ceresin	0,836	Balsam Nucistae, selbst dargestellt	0,895—0,896
Cera flava mit 20% Carnaubawachs	0,838	Ungt. paraffin., selbst dargestellt	0,844—0,846
Cera flava mit 20% Paraffin	0,833	Vaselina alba	0,83 —0,832
Cetaceum	0,839—0,842	Carnaubawachs	0,797—0,798
Oleum Cacao	0,89 —0,891	Ceresin	0,791—0,794
Oleum Nucistae	0,901—0,904	Cera japonica	0,909—0,91
Paraffin. sol. D. A.-B. III.	0,79 —0,792	Rindertalg, selbst dargestellt	0,89 —0,891
„ F. 62°	0,781—0,786	Stearinmasse	0,86 —0,862
„ F. 54—55° . .	0,774—0,776		

Geeignete Aräometer zur Ausführung derartiger Bestimmungen fertigt die Firma EPHRAIM GREINER in Stützerbach an. (Pharm. Ztg. 41. 737. 31/10.) v. SODEN.

Neue *Arzneimittel. Guäthol (Brenzkatechinäthyläther)* ist die dem Guajakol entsprechende Äthylverb. und wirkt nach MEHRING besser als dieses. Unter dem Namen *Hermitine* wird elektrolysiertes Seewasser als antiseptisches u. desinfizierendes Mittel angepriesen. Das von MANASSE dargestellte Oxydationsprod. des offizinellen Camphers, der *Oxycampher*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CHOH\\|\\CO\end{matrix}$, wird von HEINZ als Mittel gegen Atemnot und bei Aufregungszuständen empfohlen. Ein Harnsäure lösendes Mittel ist das *Saliformin*, welches aus salicylsaurem Formin besteht; es wirkt ebenso wie das reine Formin, das Hexamethylentetramin. (Pharm. Centr.-H. 37. 734. 29/10.) BODLÄNDER.

H. Thoms, *Toxikologisch-chemische Arbeiten.* Vf. macht im Anschluſs an die nach seiner Meinung nicht mehr zeitgemäſsen Vorschriften der Apothekerprüfungsordnung Mitteilungen, wie sich der Unterricht in der toxikologisch-chemischen Analyse zur Zeit am besten gestalten lieſse. Namentlich der forensische Nachweis org.

Gifte bietet vielfache Schwierigkeiten, wobei neben den vegetabilischen Giften noch die stark wirkenden synthesischen Arzneistoffe jetzt in Betracht kommen. Vf. geht die vier für diesen Nachweis in Betracht kommenden Gruppen durch (STAS-OTTO'-sches Verf., dasselbe in der Modifikation von HILGER, das DRAGENDORFF'sche Verf. und dasjenige von KIPPENBERGER). Vf. hat diese Verff. nachprüfen lassen u. dabei die Erfahrung gemacht, daſs die Methode von KIPPENBERGER sehr brauchbar und leicht durchführbar ist (**95.** II. 506; **96.** I. 142). Dabei wurden in das KIPPENBERGER'sche System noch folgende Verbb. eingefügt: Acetanilid, Antipyrin, Chinin, Coffeïn, Pikrins., Piperin, Salicyls., Sulfonal, Santonin, so daſs dasselbe folgende Körper umfaſst: Aus s. (weins.) Lsg. werden vom Chlf. aufgenommen: Acetanilid, Aconitin, Antipyrin, Cantharidin, Coffeïn, Colchicin, Digitalin, Geissospermin, Jervin, Narcotin, Papaverin, Pikrins., Pikrotoxin, Piperin, Salicyls., Sulfonal, Santonin. — Aus alk. Lsg. gehen in Chlf. über: Apomorphin, Atropin, Brucin, Chinin, Codeïn, Coniin, Emetin, Nicotin, Pilocarpin, Sparteïn, Strychnin, Veratrin. — Nach Übersättigen mit Alkalicarbonat sind Morphin und Narceïn in Chlf. l., nach Zusatz von Kochsalz Strophantin. Die beim Schütteln des Chlf. sich bildenden Emulsionen lassen sich durch Zusatz von wenig A. oder $^1/_2$ Vol. Ä. vermeiden, in manchen Fällen auch durch ruckweises Emporheben der Chloroformschicht mit einem Glasstabe. Die mit Chlf. ausgezogenen Gifte geben meist sicherere Spezialrkk., als die mit Ä. gewonnenen, wie z. B. beim Digitalinnachweis (Digitoxinrk. mit Eg. und Fe_2Cl_6). Bei Ggw. von Sublimat wird der Nachweis der Alkaloide oft erschwert, weil sich Doppelverbb. bilden, die nicht in das Ausschüttelungsmittel übergehen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **6.** 276—84. Pharm. Chem. Lab. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

Dennhardt, *Über die Verbindung des Caffeïns mit Quecksilberchlorid,* $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HgCl_2$. Zur Darstellung wird 1 g Caffeïn in w. W. gel. und eine 1 : 20 konz. Lsg. von Sublimat bis zur völligen Ausfällung der Base zugefügt. Zum Auswaschen der dabei erhaltenen Krystalle muſs Ä. benutzt werden, weil W. die Verb. zers. Das Caffeïnquecksilberchlorid ist im W. im Verhältnis 1 : 80 l, schm. bei 245° C. und enthält 44,38 % Hg. — Um Caffeïn neben Sublimat in der toxicologischen Analyse nachzuweisen, läſst sich die Ausschüttelung aus s. Lsg. nicht vornehmen, dagegen aus stark mit Natronlauge versetzter Lsg., in der die Verb. zersetzt sich vorfindet. Der mit Chlf. bewirkte Auszug enthält $HgCl_2$ und liefert beim Eintrocknen mit Chlorw. u. nachherigem Zusatz von NH_3 die für Caffeïn charakteristische Purpurfärbung. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **6.** 284—85. Pharm.-Chem. Lab. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

Hirsch, *Über die Verbindung des Antipyrins mit Quecksilberchlorid.* Eine Lsg. von 5 g Antipyrin in 50 ccm. W. giebt mit einer wss. Lsg. (7,2 g in 150 g. W.) von $HgCl_2$ einen Nd., der im Exsiccator getrocknet unter Dunkelrotfärbung bei 65—66° C. schm. und alk. reagierende Dämpfe entwickelt. (Das Antipyrin schm. mit gelbroter Färbung, u. seine Dämpfe reagieren sauer.) Das Antipyrinquecksilberchlorid giebt (mit Fe_2Cl_6, N_2O_3, K_4FeCy_6, Tannin) die Antipyrinrkk., ist in W., A., Chlf. und Ä. l., krystallisiert besonders schön aus äth. Lsg., hat die Zus. $C_{11}H_{12}N_2O.HgCl_2$ und geht aus weins. Lsg. beim Schütteln in Chlf. und Ä. über.

Das Antipyrin führt nach mehrstündigem Stehen Calomel in Sublimat über, worauf wohl die giftige Wirkung des Gemisches beider Substanzen zurückzuführen ist. Die Existenz einer Verb. von Calomel mit Antipyrin lieſs sich nicht erweisen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **6.** 285—87. Pharm.-chem. Lab. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Jeremejew, *Pseudomorphe Krystalle des Leuchtenbergits von den Schischimskyschen Bergen im Ural.* Ein Stück Leuchtenbergit- (Chlorit-)haltigen Schiefers trug

an einer Stelle 1—2 cm lange, pseudomorphe Krystalle von Leuchtenbergit, die ein Aggregat feinschuppiger, kleiner Individuen dieses Minerals von gelblichgrüner Farbe darstellten. Als ursprüngliches, nachträglich in Leuchtenbergit umgewandeltes Mineral bestimmte Vf. den Epidot (Pistazit), dessen Umwandlung in das genannte Mineral bis jetzt noch nicht beobachtet wurde. (Verh. Russ. mineral. Ges. **31**. 389—90. 1894; referiert in Bibliothique géologique de la Russie **10**. 74. 1894; Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 256. Ref. Bauer.) Hazard.

F. Gonnard, *Bemerkungen zur Mineralogie des Zentralplateaus*. *Cordierit*, z. Tl. in unzersetzten Krystallen, ist im Granit des Velay sehr allgemein verbreitet; er macht stellenweise mehr als 10% des Gesteins aus und bildet zusammen mit Granat öfter Schlieren in dem übrigens durch Gneiſseinschlüsse ausgezeichneten Granit. Der *Serpentin* der Lardons bei Montfaucon (Hte.-Loire) ist nach Vf. kein Einschluſs, sondern ein Gang im Granit; seine Salbänder sind durch groſse Bronzitkrystalle ausgezeichnet. (Bull. Soc. franç. Minéral. **17**. 272—77. 1894; Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 263.* Ref. Mügge.) Hazard.

H. J. Johnston-Lavis, *Über die Bildung gewisser Fluoride, Silikate, Oxyde etc. bei niedrigen Temperaturen im Pipernoidtuff der Campagna*. Augit, Hornblende, zweiaxiger Glimmer und Nephelin wurden an der Oberfläche, in der Markröhre und in Spalten eines Knochens gefunden, der im Pipernoidtuff der Campagna gelegen hatte. Die Substanz des Knochens enthielt kein $CaCO_3$, dagegen 6,2% CaF_2 gegen 0,35% CaF_2 in frischen Knochen. Bei dem Erhitzen trat Schwärzung ein und es verbreitete sich der Geruch von verbranntem Horn. Die Neubildung von Hornblende, Glimmer und Nephelin muſs also bei niedriger Temperatur unter Mitwirkung von Fluorverbb. (nach Scacchi von Kieselfluorwasserstoffs.) vor sich gegangen sein, analog den Veränderungen, welche Dolomit am Mte. Somma und Kalkstein in den Tuffen von Faiano und Fossa Lupara erlitten hat. (Geological Magazine **1895**. 309—14; Jahrb. f. Mineral. **1896**. I. 278—79. Ref. Behrens.) Hazard.

G. de Lorenzo, *Am 24. Mai 1895 am Zentralkegel des Vesuvs hervorgebrochene Pahoehoelava*. An der SO.-Flanke des Zentralkegels vom Vesuv erfolgte am 24. Mai 1894 ein kleiner Lavaerguſs. Derselbe lieferte einen olivinfreien Leucittephrit, der sehr viel Leucit und relativ weniger Augit enthält. Auſserdem finden sich reichlich Plagioklas, Magnetit und kleine Biotittafeln, untergeordnet wurde braune Hornblende beobachtet, dagegen kein Nephelin, indessen gelatiniert die Glasbasis mit HCl. Der Struktur nach liegt blasige Strick- oder Bandlava vor. Solche Pahoehoelaven hat der Vesuv wiederholt ergossen, z. B. 1739, 1754, 1779, 1810, 1858, 1860, 1861, 1891. Alle sind reicher an Leucit als an Augit im Gegensatz zu den Schlackenlaven, z. B. von 1872, bei denen das Umgekehrte eintritt. Vf. meint, daſs die dem Endkrater entflieſsenden Massen meistens leucitreiche, blasige Bandlaven sind, die bei Zerreiſsung der tieferen Flanken hervorbrechenden dagegen meist schlackige, augitreiche Ströme bilden. Das oben überströmende, längere Zeit im Kraterschlote auf- und absteigende Magma dürfte einen groſsen Teil seiner Gase einbüſsen und dadurch zur Bildung von Leucit geeigneter sein, als die an Wasserdampf reichen, tiefer liegenden, geschmolzenen Massen. (Die olivinfreie, hornblendeführende Ausfüllungsmasse des oberen Kraterendes steht zu den aus tieferen Horizonten herrührenden Laven, die aus Leucit, Augit, Plagioklas, Olivin und Magnetit, nebst glasiger Basis in sehr wechselnden Verhältnissen bestehen [Leucitbasanit], augenscheinlich in denselben genetischen Beziehungen, wie die von J. Hazard untersuchten Stielbasalte [Hornblendebasalt = Nephelintephrit] zu den Deckenbasalten [Olivinbasalt = Nephelinbasanit] der Lausitz [**94**. II. 1013].) (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **4**. Sem. 2. Fasc. 1. 10—19. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 290—91. Referent Deecke.) Hazard.

C. Viola, *Das Thal des Sacco und das Asphaltvorkommnis vom Castro di Volci in der Provinz Rom.* Vf. hält den Asphalt und das Petroleum, welche in eocänen Kalken und Sandsteinen des Saccothales vorkommen und noch wenig ausgebeutet sind, für intratellurischen Ursprungs, aus den Tiefen destilliert und auf Spalten in das höhere Niveau gelangt. Die Hauptlängsbrüche des einen Graben darstellenden Saccothales sind durch die kleinen Vulkane des Hernikerlandes bezeichnet und mit diesen, nicht mit den vorhandenen miocänen Braunkohlen, soll der Asphalt in Zusammenhang stehen. (Anderwärts spricht bei ganz ähnlichen Vorkommnissen nichts für intratellurische Entstehung.) (Boll. Com. Geol. Ital. **26**. 136—43. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 334. Ref. Deecke.) Hazard.

J. H. Coste, *Grüner Schiefer von Llanberis.* Der grüne Dachschiefer von Llanberis in Nordwales hat D_{19}^{19} 2,818. Er hinterläßt bei Behandlung mit konz. Salzs. 85,06 % unl. Bestandteile und verliert beim Glühen 1,34 %. Die in Salzs. l. Bestandteile sind:

Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	$(Na_2O.K_2O)$	P_2O_5
1,52	3,96	4,79	0,22	2,14	0,13	0,41 %

Bemerkenswert ist der relativ hohe Gehalt an Phosphors. Das in Salzs. unl. besteht aus:

Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Unbestimmt
1,60	18,68	Spur	77,37	2,35 %

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2450—51. 9/11. London.) Bodländer.

Analytische Chemie.

Ronde, *Empfindliches Lackmuspapier.* Der grob pulverisierte alk. Lackmus wird mit der 12—15-fachen Menge W. einen Tag unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Hierauf wird die dunkelblaue Mischung mit konz. H_2SO_4 versetzt, bis die Lsg. hellrot geworden ist, und $^1/_4$ Stunde zur Verjagung der CO_2 auf Dampfbad erhitzt. Man setzt dann noch so viel verd. H_2SO_4 hinzu, bis eingetauchtes Filtrierpapier eben violettrötlich erscheint, koliert nach dem Erkalten durch ein Tuch und stellt durch tropfenweises Zusetzen von verd. H_2SO_4 oder durch Zugeben von etwas Lackmuspulver die Lösung so ein, daß das eingetauchte Filtrierpapier eben die gewünschte rote oder blaue Farbe hat. — Als Empfindlichkeitsgrenze für das D. A.-B. schlägt Vf. vor: Ein Streifen rotes (blaues) Lackmuspapier in 1 l W., welches zehn Tropfen NH_3-Fl. (drei Tropfen HCl) enthält, hineingelegt, muß nach wiederholtem Umrühren nach 2 Min. alk. (saure) Rk. anzeigen. (Pharm. Ztg. **41**. 736—37. 31/10. Berlin.) v. Soden.

K. Komers, *Beitrag zur Vereinfachung der Untersuchung von Ackererden.* Vf. schlägt zur Umgehung der langwierigen Operation der Herstellung des salzs. Auszugs eines bestimmten Quantums (150 g) Boden vor, die mit konz. Salzs. aufgeschlossenen 150 g nach dem Erkalten in einen Literkolben zu spülen, bei 17,5° C. zur Marke aufzufüllen, durchzuschütteln und nach dem Absetzen über ein trockenes Filter zu filtrieren. Um nun von den 1000 ccm den von den 150 g Boden eingenommenen Raum abziehen zu können, soll das Unlösliche in 10 g Boden besonders bestimmt und von diesem Unlöslichen in einem 50 ccm-Pyknometer auch das D. festgestellt werden. Eine einfache Rechnung führt zu dem gewünschten Rauminhalt. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **25**. 793—95. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenz.-Ind.) Haefcke.

F. W. Küster, *Kritische Studien zur volumetrischen Bestimmung von carbonathaltigen Alkalilaugen und von Alkalicarbonaten, sowie über das Verhalten von Phenol-*

phtaleïn und Methylorange als Indikatoren. In dieser Abhandlung wird die Grundlage zu einer Theorie der Indikatoren auf Grund der ARRHENIUS'schen Ionisationstheorie gegeben. So interessant gerade dieser Teil der Arbeit sowohl vom theoretischen wie vom praktischen Standpunkte ist, indem er mancherlei zum Teil bekannte, zum Teil hier neu beschriebene Erscheinungen, wie sie bei Titrationen zu beobachten sind, erklärt und in inneren Zusammenhang bringt, so mufs hier doch auf eine Wiedergabe dieser Ausführungen verzichtet werden, weil sie sich in kurzen Worten wohl kaum klar darstellen lassen. Die praktischen Ergebnisse werden vom Vf. selbst in folgenden Worten zusammengefafst: 1. Von den verschiedenen Methoden, welche für die titrimetrische Bestimmung gemischter Lösungen von Alkalihydroxyden u. Alkalicarbonaten vorgeschlagen worden sind, liefert nur die Bariumchloridmethode in der von CL. WINKLER empfohlenen Ausführung (direkte Titration der Lsg. samt Nd. mit Phenolphtaleïn als Indikator) mit Sicherheit richtige Resultate für das Alkalihydroxyd. Das Gesamtalkali kann durch Titration mit Methylorange als Indikator richtig bestimmt werden. Dasselbe Verf. ist mit den erforderlichen Abänderungen bei der Gehaltsbestimmung von Dicarbonaten einzuschlagen. 2. Methylorange wird, entgegen den früheren Angaben, auch durch Kohlens. stark verfärbt. Es ist deshalb bei der Titration carbonathaltiger Alkalilaugen mit Methylorange als Indikator stets bis zu einer gewissen „Normalfärbung" zu titrieren, welche durch eine gleich konz., wässerige, mit Kohlendioxyd gesättigte Lsg. des Farbstoffes definiert ist. 3. Phenolphtaleïn wird, entgegen allen früheren Angaben auch durch wässerige Lsgg. von Alkalidicarbonat gefärbt, wenn diese Lösungen verd. sind. Die Färbung wird geschwächt durch Ggw. von Natriumsalzen starker SS. und durch Kohlens., verschwindet aber erst durch gröfsere Mengen freier Kohlens. vollständig. Dieser Indikator ist deshalb für die genauere titrimetrische Bestimmung carbonathaltliger Alkalilaugen unbrauchbar. (Z. Anorg. Ch. **13**. 127—50. 26/10. [2/8.] Marburg. Univ.-Lab.) MEYER.

J. Knobloch, *Das Einstellen der volumetrischen Lösungen des Arzneibuches.* Vf. empfiehlt $^1/_{10}$N.-Kaliumdichromatlsg. wegen ihrer grofsen Beständigkeit etc. als Normaltitrierflüssigkeit für die mafsanalytischen Fll. Man krystallisiert zu diesem Zweck reines $K_2Cr_2O_7$ nochmals um, schm. die Krystalle im Porzellantiegel, läfst im Exsikkator erkalten und löst davon 29,52 g zu 1 l auf. Auf diesen Urtiter werden die offizinellen volumetrischen Lsgg. wie folgt eingestellt. a. $^1/_{10}$N.-Natriumthiosulfatlösung. 10 ccm $^1/_{10}$N.-$K_2Cr_2O_7$-Lsg. werden mit 2 g KJ, in 50 ccm W. gel., und 5 ccm HCl versetzt und mit der Natriumthiosulfatlsg. ($25^1/_2$ g Thiosulfat auf 1 l Wasser) titriert, bis die Fl. nur noch hellbraun ist; dann setzt man einige Tropfen Stärkekleister hinzu und titriert weiter bis zum Verschwinden der blauen Farbe. 30 ccm Thiosulfatlsg. = 10 ccm $^1/_{10}$N.-$K_2Cr_2O_7$-Lsg. — b. $^1/_{10}$N.-Jodlösung wird auf $^1/_{10}$N.-Natriumthiosulfatlsg. eingestellt. — c. $^1/_{10}$N.-$AgNO_3$-Lösung. Von einer $1^1/_2$%ig. KJ-Lsg. bringt man in zwei Kolben genau je 25 ccm und bestimmt in dem einen Kolben den Jodgehalt mit der einzustellenden $AgNO_3$-Lsg. (K_2CrO_4 als Indikator). In dem anderen Kolben löst man 0,1 g $KMnO_4$, fügt 0,5 g H_2SO_4 hinzu, setzt noch 0,4 g $FeSO_4 + 7H_2O$ hinzu und titriert das ausgeschiedene J mit der $^1/_{10}$Natriumthiosulfatlsg. wie oben. Hiervon mufs ebensoviel verbraucht werden, wie von der $^1/_{10}$N.-$AgNO_3$-Lsg., welche dementsprechend zu verdünnen ist. Hier wird also das J in zwei gleich grofsen Mengen KJ nach zwei verschiedenen Methoden titrimetrisch bestimmt. — d. $^1/_{10}$N.-NaCl-Lösung wird auf $^1/_{10}$N.-$AgNO_3$-Lsg. eingestellt. — e. Normalkalilauge wird auf $^1/_{10}$N.-$K_2Cr_2O_7$-Lsg. direkt eingestellt (Indikator Phenolphtaleïn, Übergang von gelbrot in blutrot). — f. Normal-HCl wird auf Normal-KOH eingestellt. — g. $^1/_{10}$N.-$KMnO_4$-Lösung; 25 ccm der Lsg. werden mit 5 Tropfen H_2SO_4 und 0,6 g KJ einige Zeit stehen gelassen und das aus-

geschiedene J mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlsg. titriert. (Pharm. Ztg. **41**. 729. 28/10. Glückstadt.) V. SODEN.

Frank Clowes, *Die genaue Bestimmung des Sauerstoffs durch Absorption mit alkalischer Pyrogallollösung.* (British Association. [Section 13.] Liverpool Meeting. Chem. News **74**. 199. 23/10.; C. **96**. I. 245.) BODLÄNDER.

Wilh. Schulte, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels im Eisen.* Zum Auflösen der Proben wird mäßig verd. HCl verwendet. Die sich hierbei entwickelnden Gase werden durch eine mit Essigs. angesäuerte Lsg. von Cd-Acetat geleitet, in der nun der frei gewordene H_2S einen CdS-Nd. erzeugt. Um dasselbe rasch in eine schnell abfiltrierbare, glühfähige Verb. überzuführen, wird es durch Zusatz eines konz. Gemisches von $CuSO_4$-Lsg. und H_2SO_4 sofort in CuS umgesetzt, dieses abfiltriert, im Pt-Schälchen abgeröstet, das CuO gewogen und hieraus S berechnet. 1 Atom S liefert 1 Mol. CuO, d. h. aus 31,98 g S entstehen 79,14 g CuO.

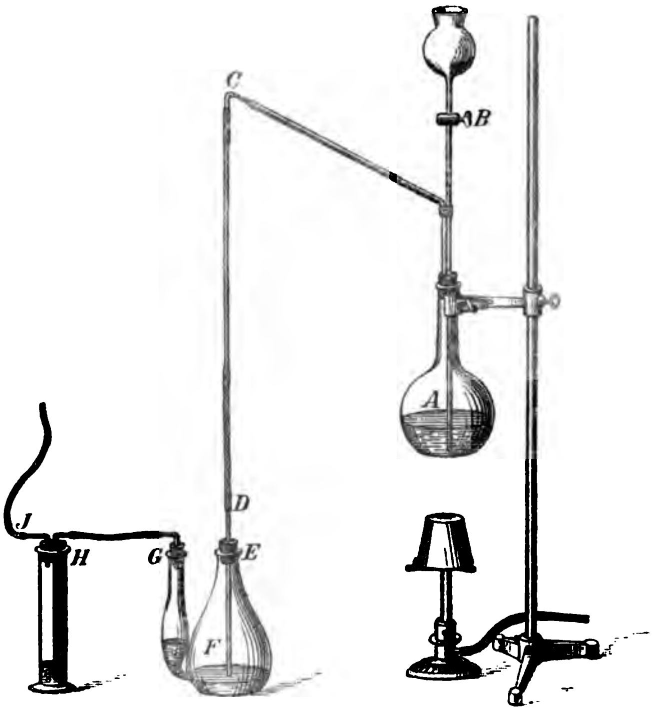


Fig. 107.

— Würde das entstehende H_2S in Cu-Acetatlsg. geleitet, so würden zu hohe Resultate erhalten werden, weil die neben dem H_2S entwickelten Gase, zumal H_3P, mit Cu-Lsg. Ndd. liefern. — Ausführung. Erforderliche Lsgg.: 1. Lsg. von 5 g Cd-Acetat, 20 g Zn-Acetat und 200 ccm Eisessig zu 1 l. Das saure Cd-Acetat ist zu $^4/_5$ durch Zn-Acetat ersetzt. — 2. Verd. HCl. 1 Vol. konz. HCl (D. 1,19) u. 2 Vol. W. Für jedes Gramm Eisen sind 20 ccm der verd. HCl zu verwenden. — 3. $CuSO_4$-Lsg. 80 g kryst. Kupfervitriol werden in 750 ccm W. h. gel., nach dem Erkalten 320 g oder 175 ccm konz. H_2SO_4 zugesetzt und mit W. auf 1 l verd. u. filtriert. — App. (Bezugsquelle: C. GERHARDT in Berlin; Preis 7,50 Mark ohne Stativ u. Gas-

lampe). — Man wägt 10 g der zerkleinerten Probe in den Kolben *A* (Fig. 107) ein, setzt den Teil *B C D*, bestehend aus Trichterrohr mit Hahn, Rückflufskühler und Gummistopfen, auf *A*, giefst nun zunächst so viel Kubikzentimeter Cd-Lsg. in die Vorlage *F*, dafs nach dem Aufsetzen des Stöpsels *E* nebst Glasröhrchens *D F*, das dicht auf dem Boden stehen mufs, beim Durchblasen von Luft von *D* aus die Lsg. in dem Ansatzrohr *G* 2,5—5 cm höher steht, als im Hauptgefäfs *F*. Hierzu sind 45—50 ccm erforderlich, die mit der Sicherheitsvorlage *H* abgemessen werden können. *H* enthält 10 ccm Cd-Lsg. Nunmehr giefst man durch das Trichterrohr *B* 200 ccm verd. HCl, schliefst aber Hahn *B* so zeitig, dafs der untere Teil des Rohres völlig mit HCl gefüllt bleibt. Man unterstützt die Gasentw., wenn nötig, von Anfang an durch eine kleine Flamme, die man allmählich steigert, bis die Fe-Lsg. siedet. Der Vers. ist beendet, wenn man in *F* 1—2 Minuten lang ein von Wasserdämpfen herrührendes schnatterndes Geräusch wahrnimmt. *F* ist dann 30—40° warm. Man löst nun zuerst das Kautschukröhrchen bei *D*, giefst in *F* 5—7 ccm der sauren Cu-Lsg. durch *G* ein, schwenkt *F* um, filtriert das entstandene CuS ab, wäscht mit 60—90° h. W. aus und bringt das Filter flach gedrückt in eine Pt-Schale, verkohlt und verglüht zuerst vorsichtig das Filter u. röstet darauf das CuS in der zu $^2/_3$ mit Deckel bedeckten Schale bei deutlicher Rotglut ab, um zuletzt bei völlig bedecktem Schälchen das $CuSO_4$ in der stärksten Glühhitze des Rundbrenners zu zers. — Das Verf. eignet sich auch zur S-Bestimmung in Metallsulfiden etc. Hierbei wende man nur 0,15 g an und erhitze so lange, bis *F* 60° warm geworden ist. — Beleganalysen mit Vergleichen nach der Br-HCl-Methode sehr scharf übereinstimmend. (Stahl u. Eisen **16**. 865—69. Bochum. Städt. Lab.) Hefelmann.

L. L. de Koninck, *Bestimmung des Schwefels in Erzen. Prioritätsreklamation.* Die gleichzeitige Anwendung von Salpeters. und Brom zur Oxydation von Schwefel u. von Sulfiden ist von dem Vf. schon 1871 vorgeschlagen worden. (Chem. News **74**. 224. Lüttich. 6/11.) Bodländer.

L. Kuntze, *Versuche zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs in unseren Ackererden.* Vf. unterzog die in der Litteratur angegebenen Rkk. des Brucins auf Salpeters. und Schwefels. einer eingehenden Nachprüfung. Gleichermafsen wurde die von P. Péchard (S. 202) angegebene Methode nachgeprüft. Für quantitative Bestimmungen hält Vf. dieselbe wegen der verhältnismäfsig grofsen Gewichtsdifferenzen einzelner Tropfen nicht für geeignet. Auf Herzfeld's Vorschlag arbeitete Vf. dann nach folgendem Verf.: 500 g Erde werden in einer Glasflasche mit 400 ccm W. übergossen und 2 Stdn. unter heftigem Umschütteln gut digeriert. Nach dem Absetzen werden 100 ccm von der überstehenden Fl. abgegossen und mit Thonerdehydrat geklärt. An Utensilien, bezw. Reagenzien wurden verwandt: 2 Kapillarröhrchen von gleichem Lumen; zwei kleine Porzellanschälchen; reine konz. Schwefels.; 12 Lsgg. von reinem Kalisalpeter, enthaltend 10, 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 mg im Liter. Mit Hilfe des einen Kapillarröhrchens wurde ein Tropfen des zu untersuchenden Extraktes in das eine Porzellanschälchen und ein Tropfen von einer der Vergleichslsgg. in das andere Porzellanschälchen gebracht. Dann wurden in jedes Porzellanschälchen 3 Tropfen Schwefels. gebracht und mit einem Platindraht durchgemischt. Sodann wurde gleichzeitig in jedes Schälchen ein Körnchen Brucin gegeben und beobachtet, welche Rk. stärker auftrat. Derselbe Vers. wurde so lange wiederholt, bis diejenige Salpeterlsg. ermittelt war, welche mit der zu untersuchenden Lsg. gleiche Rk. gab. — Eine Prüfung dieses Verf. zeigte dem Vf., dafs die Rk. einzig und allein von der Gröfse der Tropfen Substanzlsg. sowohl, als auch von der Gröfse der Schwefelsäuretropfen abhängt, da nicht einmal die Salpeterlsgg. unter einander entsprechende Rkk. gaben. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896**. 761—70. Delitzsch.) Haefcke.

O. **Fallada**, *Über die Verwendung des Wagner'schen Rotierschüttelapparates zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.* Vf. stellte durch eine Reihe von Bestimmungen fest, daſs man mittels des WAGNER'schen Rotierapp. nach halbstündigem Schütteln bei Anwendung von 20 g Superphosphat sämtliche wasserlösl. P_2O_5 in Lsg. bringt, wobei die Rotiergeschwindigkeit beliebig zwischen 30 bis 50 Umdrehungen in der Minute schwanken kann. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **25**. 795—98. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenzucker-Ind.) HAEFCKE.

Vitali, *Gehaltsbestimmung von Alaun und Zinksulfat.* Man titriert mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator; es erfolgt beim Alaun die Rk.:

$$Al_2(SO_4)_3.K_2SO_4 + 6NaOH = 2Al(OH)_3 + K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 24H_2O.$$

Beim Zinksulfat findet die Rk. statt:

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + Na_2SO_4$$

(Giornali di Farmacia 1896. 194; Pharm. Centr.-H. **37**. 733. 29/10.) BODLÄNDER.

Büttgenbach, *Über Manganbestimmung in Eisenerzen auf trockenem Wege.* Zur Bestimmung des reduzierbaren Mn genügen für technische Zwecke zwei gleichzeitige Tiegelproben, deren erste mit sehr saurer und die andere mit sehr basischer Schlacke ausgeführt wird. Im ersten Falle erhält man einen Regulus, dessen Gewicht dem Fe-Gehalt des Erzes entspricht. Die dabei fallende Schlacke muſs den unl. Stoffen plus dem CaO des zugeschlagenen Kalksteins entsprechen; die Schlacke muſs jedoch durch den Mn-Gehalt des Erzes vermehrt erscheinen, weil beim Schm. der sehr sauren Schlacke Mn sich mit SiO_2 verbindet. Der Gewichtsüberschuſs über die Rückstände (SiO_2 u. Al_2O_3) und den Fluſskalk repräsentiert den Mn-Gehalt des Erzes plus dem O-Gewicht, das für das Oxydul erforderlich ist. Die zweite Probe mit sehr basischer Schlacke dagegen liefert einen Gewichtsüberschuſs des Regulus gegenüber der ersten Probe, welcher demjenigen der Schlacke von der ersten Probe entsprechen muſs. Gleichen sich diese Gewichte aus, so ist anzunehmen, daſs der ganze Mn-Gehalt des Erzes sich in einer sehr basischen Beschickung beim Verschm. im Hohofen reduzieren und mit dem Fe verbinden wird. Bei einer Differenz dieser relativen Gewichte ist bei ungenügendem Fe-Gewicht zu folgern, daſs ein Teil des Mn nicht reduziert wurde. Der das Regulusgewicht erhöhende Mn-Gehalt ist reduzierbar; der nicht reduzierbare Teil wird durch den gefundenen Gewichtsüberschuſs in der Schlacke der ersten Probe verraten. Diese beiden gleichzeitigen Proben sollen weit wichtiger sein als die sorgfältigste Analyse, die niemals Aufschluſs über das nicht reduzierbare Mn giebt. — Mit MnO-reichen Erzen erhält man ohne CaO-Zuschlag eine gute Schm. und Fe-Abscheidung; Mn bildet dann die einzige Schlackenbasis und liefert eine blaſsfarbige, emailartige Schlacke. Der Regulus ist hier völlig Mn-frei und zeigt nur Spuren von C. (Wird fortgesetzt.) (Rev. univers.; Berg-Hüttenm.-Ztg. **55**. 368—69.) HEFELMANN.

Dennhardt, *Versuche zum Nachweise des Dulcins.* Nach den Verss. des Vf.'s ergab eine Nachprüfung der für Dulcin, $CO(NH_2).(NH.C_6H_4O.C_2H_5)$ vorgeschlagenen Rkk. folgendes Resultat. Die nachstehend angeführten Rkk. traten ein bei:

1. Rk. nach BERLINERBLAU (Carbols. + H_2SO_4, darauf Alkali) bei Dulcin, Di-p-phenetolcarbamid, Phenacetin, Phenokoll.
2. Nach NEUMANN-WENDER (**93**. II. 695) bei Dulcin, Di-p-phenetolcarbamid, Phenacetin, Phenokoll.
3. Nach JORISSON (**96**. I. 1084) charakteristisch nur für Dulcin.
4. Furfurolreaktion nach SCHIFF bei Dulcin, Di-p-phenetolcarbamid, Phenacetin, Carbamid.

5. Biuretreaktion trat nur bei Carbamid ein.
6. Ammonsulfocyanatreaktion desgl.
7. Chromsäurereaktion (D. A.-B.) bei Phenacetin und Phenokoll.

Das Dulcin läfst sich am besten mit Essigester ausschütteln, jedoch erhält man auch mit Chlf. genügend Dulcin gel., um es mittels der JORISSON'schen Reaktion als p-Phenetolcarbamid identifizieren zu können. (Ber. D. pharm. Ges. 6. 287—90. Pharm. Chem. Lab. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

Karl Dieterich, *Untersuchung von Fetten und Ölen unter Hinzuziehung der respektiven Fettsäuren.* HEFELMANN hat (96. I. 141) darauf hingewiesen, dafs die Unters. der Fettss. keine anderen Anhaltspunkte zur Beurteilung der Fette und Öle biete als die Unters. der Fette selbst. Der Vf. macht demgegenüber darauf aufmerksam, dafs bei der Abscheidung der Fettss. und nachfolgendem Auswaschen die l. Fettss. entfernt werden, so dafs das zurückbleibende Gemisch der unl. Fettss. in der That andere Eigenschaften haben kann, als die Fette. Der Einflufs der wasserlöslichen Fettss. auf das Resultat der Fettunters. ist noch nicht bekannt. Eine Unters. der Eigenschaften der unl. Fettss. kann über diesen Einflufs Aufklärung verschaffen und dadurch der Fettunters. neue Wege eröffnen. (Pharm. Centr.-H. 37. 728—29. 29/10.) BODLÄNDER.

Kurzwig, *Über Fettbestimmung der Milch.* Vf. prüfte das von LIEBRICH (96. I. 461) angegebene Verf. nach und stellte die SCHMID-BONDZYNSKI'sche Methode, welche nach einigen Analytikern brauchbare Resultate liefert, mit den gewonnenen Zahlen in Vergleich; fünf derartige Vergleichsprüfungen ergaben.

	I.	II.	III.	IV.	V.
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Nach LIEBRICH, Fett.....	2,67	1,83	2,62	1,89	2,65
Nach SCHMID-BONDZYNSKI, Fett	3,59	3,23	3,45	3,18	3,47

Die Differenzen schwanken zwischen dem ersteren u. dem zweiten Verf. zwischen —0,82 bis —1,40, im Mittel —1,05%. (Ber. D. pharm. Ges. 6. 291—92. Pharm. Chem. Lab. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

C. Dormeyer, *Die quantitative Bestimmung von Fetten, Seifen und Fettsäuren in Organen.* Wie schon früher (95. II. 578) vorläufig mitgeteilt wurde, läfst sich das Fett aus den Organen nur nach Verdauung derselben quantitativ bestimmen. Aus den drei Monate lang mit Äther behandelten Muskeln wurden nach der peptischen Verdauung noch ca. 8,5% der Gesamtmenge der Fette, Seifen und Fettsäuren erhalten. Deshalb sind alle bisher ausgeführten Fettbestimmungen in tierischen Organen ungenau. Die Anwendung von Ligroin anstatt Ä. ergab dieselben Resultate. Durch die peptische Verdauung wurden zwar Seifen, nicht aber die Neutralfette gespalten. Die Methode der Fettbestimmung gestaltet sich folgendermafsen: Von den bei 50—60° getrockneten Organen werden ca. 30 g im Soxhletapparate 4—6 Stdn. mit Ä. extrahiert. Nach sorgfältigem Zerkleinern der Organstücke werden diese in einer 0,1%ig. Lsg. eines käuflichen Pepsinpräparates bei 0,5% Gehalt Salzs. verdaut. Auf 2—4 g Organpulver werden 100 ccm Verdauungsflüssigkeit verwendet. Nach Beendigung der Verdauung wird filtriert und sowohl das bei 35—45° getrocknete Filter, als auch das Filtrat mit Ä. erschöpft. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden abdestilliert, der Rückstand wird nochmals mit Ä. aufgenommen, letzterer verdunstet und der so erhaltene Rückstand bei 40° oder im Exsikkator getrocknet. Der durch mehrere Bestimmungen ermittelte Fettgehalt des Pepsinpräparates wird abgezogen. (PFLÜGER's Arch. 65. 90—108. Bonn. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Alfred Bertschinger, *Zur Beurteilung der Medizinalsüfsweine.* Vf. wendet sich gegen einige Bestimmungen der Pharm. Helvet. III über Süfsweine. Als Höchst-

gehalt für A. gilt 18 Vol.-%, während die Schweizer Analytiker den zulässigen A.-Gehalt auf 13—20% normiert hatten, was nach den auch anderwärts gemachten Erfahrungen richtiger erscheint. Ferner limitiert die Pharm. Helvet. III durchweg das zuckerfreie Extrakt für Malaga zu 30—40 g, was für den gelben Malaga zu hoch erscheint. Die Schweizer Analytiker hatten für den gelben Malaga mindestens 25 g, für den braunroten Malaga mindestens 30 g gefordert. Entschieden zu hoch bemessen ist das zuckerfreie Extrakt, wenn man den Zucker, wie es in Deutschland vorgeschrieben worden ist, auf Invertzucker und nicht, wie früher üblich, auf Dextrose berechnet. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34.** 405—6. Zürich.) HEFELMANN.

Marpmann, *Zu dem mikroskopischen Nachweis gefärbter Wurst.* Es wird folgendes Verf. vorgeschlagen: Man durchfeuchtet eine zerkleinerte, 1 cm dicke Scheibe Wurst mit 50%ig. A. Es färben sich dann die Zellen und Zellteilchen durch den künstlichen Farbstoff u. können dann auch event. u. Mk. erkannt werden. Ist aber wenig Farbstoff vorhanden, so hellt man die Präparate besser auf. Man entwässert mit Carbolxylol, verdrängt dieses durch CCl_4 und bringt in Cedernöl. CCl_4 ist ein sehr bequemes Lösungsmittel für Fette, Harze, Öle etc., da es langsamer als Xylol verdunstet und nicht brennbar ist. In der Regel kann man die künstlichen Farbstoffe mit Hilfe von Vergleichstypen selbst gefärbter Fleisch- u. Bindegewebspräparate entdecken. Liegen jedoch mit sehr verdünnten Lsgg. gefärbte Würste vor (z. B. mit Safranin gefärbte Cervelatwurst), so extrahiert man diese mit 50%igem A. auf dem Wasserbade, dampft die vom Fett befreite Fl. bis auf einige Tropfen ein und färbt damit ein kleines Wurstpartikelchen. Die Fleischfasern und Fettzellen nehmen jetzt den Farbstoff leicht an. Mit verd. Safraninlsg. gefärbte Wurst wird durch 95%igen A. kaum verändert, färbt jedoch 50%ig. A. schwach gelb bis rötlich, während die Fleischpartikelchen rosa erscheinen. Reine Wurst giebt farblose Fleischreste u. färbt den A. nicht. Eine Wurst, die nach dem Übergießen mit 50%ig. A. nach 2 Stdn. bei Zimmertemperatur noch gefärbt erscheint, ist verdächtig und weiter zu prüfen. Nach dem Digerieren mit A. soll eine Extraktion mit ammoniakal. W. nicht unterbleiben, weil gewisse Farbstoffe darin besser löslich sind, als in verd. A. — Fleischalbuminate verhalten sich wie folgt gegen Anilinfarbstoffe:

	Mit Korallin	Mit Eosin	Mit Phloxin	Mit Kongorot	Mit Safranin
Albumin	blaurosa	himbeerrot	himbeerrot	—	—
Myosin	—	himbeerrot	himbeerrot	—	—
Pepton	orangegelb, später entfärbt	—	—	orangefarben. Nd.	Entfärbung
Nucleoalbumin	—	orange	—	—	—
Syntonin	rötlich	—	—	braun	gelb
Alkalialbuminat	—	rosaviolett	rötlich	rosa	gelblich
Fibrin	rot	rosa	rosa	rot	gelbrot

(Zeitschr. f. angew. Mikr. **1895.** 13; Pharm. Centr.-H. **37.** 744—45. Leipzig.) HEFELMANN.

N. Tarugi u. **Fubini**, *Einige toxikologische Untersuchungen.* Die Verwendung von Thioessigsäure als Reagens an Stelle von H_2S zu toxikologischen Unterss. wird wiederholt empfohlen. Vff. erhalten bei dem vorläufigen Versuch, aus alk. Lsg. mit

stanz nicht wieder gefunden, und Vff. vermuten, dafs dieselbe durch Einw. der genzien auf die untersuchten faulenden Eingeweide entstanden sei. (Annali Chim. m. **24**. 394—98. Sept. [18/6.] Pisa.) FROMM.

Ed. **Spaeth**, *Erkennung gefärbter Wurst.* Verfasser bestätigt die Beobachtung SCHWEISSINGER's (1886), nach welcher künstliche Farbstoffe in Rohwurst mittels oder Amylalkohol nicht zu extrahieren sind, während sich dieselben u. Mikr. unein leicht erkennen lassen. Auch Wurstproben mit keineswegs makroskopisch fallender Färbung, immerhin aber solche mit andauernd frischer Farbe, erwiesen häufig als künstlich gefärbt. (Pharm. Centr.-H. **37**. 743—44.) HEFELMANN.

Icaro **Bocchi**, *Über die Identifizierung der Filixsäure und über ihren toxikosch-chemischen Nachweis bei Vergiftungen mit Filixextrakt.* Zur Unters. kam Mischung von fein gehacktem Fleisch mit 3 g Filixextrakt. Dieselbe wurde einem Gemisch von absol. A. (1 Tl.) und Ä. (3 Tle.) ausgezogen; die grün gete filtrierte Lsg. wurde dann abdestilliert und auf dem Wasserbade verdampft, ei ein zäher, fettiger, grünbrauner Rückstand hinterblieb, welcher so lange mit lkwasser behandelt wurde, bis die erhaltenen Lsgg. farblos waren. Diese vergten und filtrierten gelben Fll. wurden schliefslich mit Essigs. angesäuert u. mit ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand gab die bekannten Rkk. der Filixs. den Verdunstungsrückstand noch weiter zu reinigen, löst man ihn in Ä. u. bedelt die äth. Lsg. mit Kalkwasser oder neutralem Kupferacetat. Vergiftete Eineide müssen vor Anwendung der Extraktionsmethode zerschnitten und auf dem sserbad getrocknet werden. — Vf. fand ferner, dafs die Filixsäure nicht unzers. den Urin übergeht, sondern sich im Organismus zers., und dafs sie wenig widerndsfähig gegen Fäulnis ist. (Bolletino chim. farmaceut. **1896**. 20. 609; Apoth.-. **11**. 837—38. 31/10.) v. SODEN.

Karl **Dieterich**, *Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden. Perubalsam.* In weiterer Ausführung seiner Vorschläge zur Verbesserung der tersuchungsverff. verschiedener Harze und Balsame (**96**. II. 123) berichtet Vf. in diegender Arbeit über seine die Verseifungszahlen betreffenden Verss. Letze veranlassen ihn, der Verseifungsmethode von Perubalsam nachstehende Fassung geben und dabei jene Methode mit Wasserdämpfen (l. c.) zu Gunsten der Verfung auf kaltem Wege zu verlassen. Man wägt 1 g Perubalsam in einem Kolben n $^1/_2$ l Inhalt ab, setzt 50 ccm Petroleumbenzin (D^{15}. 0,700) u. 50 ccm $^1/_2$ N.-alkoh. lilauge zu und läfst unter öfterem Umschütteln gut verschlossen 24 Stunden bei mmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit setzt man 300 ccm W. hinzu, schwenkt t um, bis sich die am Boden ausgeschiedenen dunklen Kalisalze gelöst haben, und riert unter fortwährendem Umschütteln mit $^1/_2$N-Schwefels. zurück (Indikator: enolphtaleïn). Die Anzahl der gebundenen Kubikcentimeter KOH geben mit 28 ultipliziert die Verseifungszahl. Mischungen von reinem Perubalsam mit Styrax, nzoë, Copaivabalsam, Ricinusöl, Kolophonium, Tolubalsam u. Terpentin in Mengen n je 5, 10 und 20% gaben nach obigem Verf. Zahlen, die weit unter der normalen 60—270) lagen. Die Menge der zugesetzten Verfälschung steht im umgekehrten erhältnis zur Verseifungszahl. Die geringsten Unterschiede zeigte der mit Tolulsam verfälschte Perubalsam, so dafs in diesem Falle ein Schlufs auf diese Verlschung auf Grund der Verseifungszahl als gewagt erscheint.

Bei der Bestimmung der Säurezahl ist möglichste Verdünnung (1 g in 0 ccm A.) erforderlich, und ergaben die untersuchten Balsame Säurezahlen von 68 s 80, übereinstimmend mit früheren Resultaten. Vf. titriert solange, bis nach ederholtem Zusatz von Indikatorlsg. am Ende der Titration, nach dem Absetzen

der braunen Flocken die überstehende Schicht deutlich rot gefärbt erscheint. Verfälschungen erhöhten die Säurezahl, und da sie die Verseifungszahlen erniedrigen, so sind niedere Verseifungszahlen und hohe Säurezahlen ein gutes Kriterium für stattgefundene Verfälschungen des Perubalsams. — Die durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl erhaltene Esterzahl schwankte bei den vom Vf. unters. Perubalsamsorten nur zwischen 188—196, im Gegensatz zu den früher erhaltenen Zahlen 155—206. Eine zu niedrige Esterzahl deutet auf eine Verfälschung mit Kolophon. Tolubalsam oder Benzoë. — Die Bestimmung der ätherunlöslichen Anteile ist für die Identifizierung brauchbar, nicht aber für die Entdeckung von Verfälschungen. Der ätherunlösl. Anteil betrug bei den unters. Handelssorten 1,5—3 %.

Der Gehalt an Cinnameïn und Harzester schwankte zwischen 20—28 % an letzterem u. 65—75 % an ersterem, so daſs das Verhältnis von beiden durchschnittlich 1 : 3 ausmacht. Verhältnisse von 1 : 2 u. 1 : 5 lassen auf gröbere Verfälschungen schlieſsen; bei der Wertbestimmung eines Balsams ist ein solcher mit hohem Cinnameïngehalt einem mit hohem Harzgehalt vorzuziehen. Die Ausführung des Cinnameïngehaltes schlieſst sich direkt an diejenige des in Ä. unl. Anteiles an. Die äth. Lsg., welche als Filtrat von der Bestimmung des letzteren resultiert, wird in einem Scheidetrichter einmal mit 20 ccm einer 2 %ig. Natronlauge ausgeschüttelt und sorgfältig getrennt; man überläſst sie der Selbstverdunstung im Exsikkator, wägt nach 12 u. 24 Stunden und nimmt das Mittel beider Wägungen. Zur Bestimmung des Harzesters (Zimmtsäureperuresinotannolesters) fällt man die von der äth. Fl. getrennte alk. Harzlsg. mit verd. HCl aus, bringt den Nd. auf ein tariertes Filter, wäscht mittels Saugpumpe bis zum Verschwinden der Chlorrk. aus u. wägt das bei 80° bis zum konstanten Gewicht gebrachte Harz.

Die von Weiss für die Unters. von Fetten angewandte Methode der Bestimmung der „kritischen Temperatur“ (besser Ausscheidungstemperatur) [**96**. II. 71] läſst sich für den Perubalsam nicht verwenden; die Ausscheidung aus äth.-alkoh. Lsg. erfolgt nämlich nicht auf einmal, sondern nur allmählich. — Der Brechungsindex des Perubalsams liegt nicht zwischen 1,42 u. 1,49, entsprechend der 100teiligen Skala des Butterrefraktometers; eine Unters. des Balsams mittels des letzteren ist also nicht ausführbar. Die Maumené'sche Zahl für die Erhöhung der Temperatur durch konz. H_2SO_4 ist nur für die Identifizierung eines Balsams brauchbar.

II. Ammoniacum. Die Säurezahl darf hier nicht direkt durch Destillation bestimmt werden, da sonst das meiste der flüchtigen, sauer reagierenden Ölester verloren geht, sondern muſs nach Vf.'s Vorschlag durch Vorlage von Alkali u. Zurücktitrieren ausgeführt werden: 0,5 g Ammoniacum werden in einem Kolben mit etwas W. übergossen u. nun heiſse Dämpfe durchgeleitet, wobei man den Kolben auf einem Sandbade zur Verhütung zu starker Kondensation erwärmt. Die Vorlage wird mit 40 ccm $^1/_2$ wss. N.-KHO beschickt und das aus dem Kühler kommende Dest. durch ein Rohr in die Lauge direkt eingeleitet. Man destilliert genau 500 ccm über, spült das Destillationsrohr mit dest. W. gut aus und titriert unter Zusatz von Phenolphtaleïn zurück. Die Menge der gebundenen Milligramm KHO läſst leicht die Säurezahl berechnen. In diesem Falle giebt die Säurezahl die Menge KHO in Milligrammen an, welche 500 ccm Dest. von 0,5 g Ammoniacum, mit Wasserdämpfen abdest., zu binden vermögen. Die so erhaltenen Säurezahlen fallen zwar etwas zu hoch aus, da jedenfalls durch die Wasserdämpfe neben dem Mitreiſsen der sauren Bestandteile neue S. abgespalten wird; es fällt jedoch dieser Fehler aus dem Grunde nicht ins Gewicht, weil bei allen Bestimmungen gerade dieselben Verhältnisse obwalten, somit überall der Fehler der nämliche ist. Die Methode hat vor der früheren den groſsen Vorzug, daſs sie einen völlig exakten Umschlag zu fixieren gestattet und das Ammoniacum in natura und nicht, wie früher, nur teilweise, zu verwenden erlaubt. — Ein Ammoniacum mit hoher

Säurezahl ist einem solchen mit niedriger aus dem Grunde vorzuziehen, weil der die Acidität des Dest. bedingende Ölester zum grofsen Teil den starken aromat. Geruch bildet und für pharmazeutische Zwecke besonderen Wert besitzt. Für Verfälschungen ist die Bestimmung der Säurezahl nicht verwendbar, wohl aber die qualitative Prüfung auf Galbanum mit Salzs. u. NH_3: 5 g des zerkleinerten Ammoniacums werden mit 15 g starker HCl in einem Schälchen 15 Minuten gekocht, 15 g W. zugesetzt und durch ein doppeltes, gut genäfstes Filter gegossen. Das blanke Filtrat wird vorsichtig mit NH_3 übersättigt, wobei sich die Ggw. von nur 2°/₀ Galbanum durch das Auftreten jener blauen Fluoreszenz des Umbelliferons anzeigt.

Was die Bestimmung der Verseifungszahl anlangt, so liefert zu starke Lauge und zu lange, besonders zu heifse Einw. derselben keine Verseifungs-, sondern bereits Zersetzungszahlen. Die durch h. Wasserdämpfe gewonnenen, sehr hohen und inkonstanten Werte stellen solche Zersetzungszahlen vor. Es ergiebt bei Ammoniacum, wie bei Perubalsam, eine geringe Abänderung des Verf. verschiedene Zahlen, so dafs genau nach einer Vorschrift gearbeitet werden mufs. Bei den unters. Sorten hat dem Vf. die von ihm ausgearbeitete fraktionierte Verseifung die besten Resultate ergeben Sie hat den Vorteil, nicht nur perfekte und untereinander gut stimmende Zahlen sondern auch einen vorzüglichen Umschlag bei der Titration zu liefern; es wird dann neben der Verseifungszahl gleichzeitig die Harz- und Gummizahl erhalten. Zersetzungsprodd. sind bei dem k. Wege ausgeschlossen, der folgendermafsen eingeschlagen werden mufs: zweimal je 1 g Ammoniacum werden zerrieben und mit je 50 ccm PAe. (0,700) und 25 ccm alkoh. Normalkalilauge unter häufigem Umschütteln in verschlossenen, 1 l fassenden Flaschen 24 Stunden stehen gelassen. Die eine Probe wird nun unter Zusatz von 500 ccm W. und unter Umschwenken sofort mit $^1/_2$ N.-Schwefels. und Phenolphtaleïn zurücktitriert (Harzzahl); der zweiten Probe setzt man 25 ccm wss. $^1/_2$ N.-Kalilauge u. 75 ccm W. zu u. läfst weitere 24 Stunden stehen. Hierauf wird mit 500 ccm W. verd. u. mit $^1/_2$ N.-Schwefels. (Phenolphtaleïn) zurückgemessen. Diese Zahl repräsentiert die Verseifungszahl. Die Differenz der Harzzahl von letzterer liefert die Gummizahl.

Hohe Harzzahl, niedrige Gummizahl sprechen ebenso für den Wert eines Ammoniacums, wie hohe Säurezahl. Während letztere bei Verfälschungen keine Unterschiede giebt oder einen Schlufs gestattet, drücken Zusätze von Galbanum Harz- und Verseifungszahl herab, so dafs der Ausfall dieser Zahlen, besonders in Verb. mit der qual. Prüfung (s. o.) Schlüsse zu ziehen erlaubt. Das Petrolbenzin begünstigt die Verseifung bei Ammoniacum, ebenso wie bei Perubalsam, obwohl beide darin unl. sind. Die Gummizahlen sind grofsen Schwankungen unterworfen, u. sind diese dabei um so höher, je niedriger die Harzzahlen sind. (Ber. D. pharm. Ges. 6. 247—75. [1/10.*] Helfenberg.) PROSKAUER.

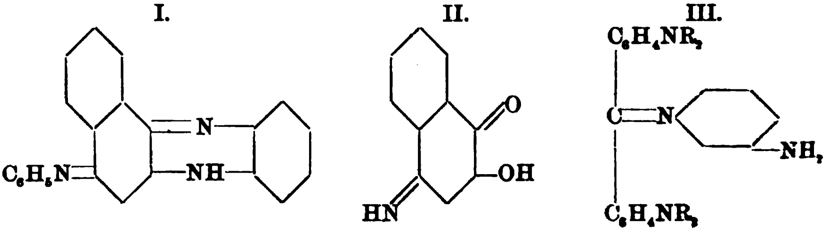
Technische Chemie.

August J. Rossi, *Über den Einflufs des Zusatzes von titanhaltigen zu phosphorhaltigen Erzen beim Hochofenprozefs.* Vf. ging bei seinen Verss. von der Ansicht aus, dafs bei Mischung von titanhaltigen u. phosphorhaltigen Erzen die ungünstigen Einflüsse des P auf das Metall derart abgeschwächt werden, dafs man solch' einen Möller vorteilhaft im Hochofen verschmelzen kann, wenn man auf flüssiges u. gleichzeitig genügend festes Gufseisen hinarbeitet. Vf. führte nach dieser Richtung eine grofse Reihe von Verss. aus, von denen in vorliegender Mitteilung vier beschrieben werden. Es wurden jedesmal die Erze oder besser die Erzmischung vor dem Aufgichten mit gepulverter Holzkohle und dem betreffenden Flufsmittel vermengt und davon 200—500 g in einem Graphittiegel in einen mit Holzkohle gefüllten Ofen ge-

bracht, der mit kalter, gepreſster Luft bedient wurde. Vf. faſst die Resultate seiner Schmelzversuche u. der chemischen Unterss. der erhaltenen Prodd. dahin zusammen, daſs, während Titan im Eisenerz die Tendenz besitzt, den Kohlenstoff im Roheisen in die Form des chemisch gebundenen Kohlenstoffes zu versetzen, bei Ggw. gröſserer Mengen von P der Kohlenstoff in den graphitischen Zustand überführt wird. Dies tritt um so stärker auf, je mehr P in der Mischung, und je gröſser die Menge Titanerz im Möller ist. (Österr. Z. Berg-Hütt. **44.** 585—87. [Februar.] Vortrag, gehalten am Pittsburgh Meeting des Am. Inst. of Min. Eng.) HAEFCKE.

Georg Kassner, *Neuerungen im Verfahren zur Entzuckerung zuckerhaltiger Flüssigkeiten.* Man mischt die betreffenden Fll. nach der durch Kalkmilch oder Bleiessig bewirkten Reinigung mit einem dünnen Brei aus W. und möglichst fein und gleichmäſsig gepulvertem Bleioxyd oder Bleioxydhydrat unter gelinder Erwärmung, wobei sich der Zucker mit dem Bleioxyd zu unl. Bleisaccharat verbindet u. ausfällt. Auf 1 Mol. Rohrzucker sind etwas mehr als 2 Mol. Bleioxyd nötig; 1 Mol. Dextrose erfordert $1^1/_2$—2 Mol. Bleioxyd. Da in einem Gemenge von Rohrzucker u. Glucosen zuerst die letzteren gefällt werden, so kann man durch Zusatz einer entsprechend bemessenen Menge von Bleioxyd zuerst die Glucosen fällen. Wegen ihrer groſsen Unlöslichkeit können die Bleisaccharate leicht ausgewaschen werden. Man kann auch, statt einen Brei von Bleioxyd oder Bleioxydhydrat zuzusetzen, die zuckerhaltigen Lsgg. durch Schichten von Bleioxyd filtrieren. Zur Zerlegung des Bleisaccharates wird dieses in W. suspendiert und der Einw. von durchstreichender CO_2 ausgesetzt. Es bildet sich basisches Bleicarbonat und reine Zuckerlsg. (gewöhnliche Saturation). Das erhaltene Bleicarbonat wird zunächst unter Luftabschluſs erhitzt, um die CO_2 auszutreiben; darauf läſst man Luft darüber streichen, um die etwa vorhandenen organischen Verunreinigungen zu zerstören. Das Verf. ist in Österreich am 4/1. 96. unter Nr. 46/2403 patentiert. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **25.** 800—1. Münster i. W.) HAEFKE.

Ed. Ehrmann, *Fortschritte der Farbenindustrie im Jahre 1895.* (Schluſs von S. 605.) 3. Azine, Safranine, Induline. Einige neue Safranine haben BAYER & Cie. dargestellt aus Phenyl- oder Tolyl-p-amido-o-toluidin (DRP. 81963, 87975, 84992, 84504, 84442, 84992, 84993). Durch Erhitzen von Azofarbstoffen der Ditolyl-metanaphtylendiamin-sulfos. mit konz. H_2SO_4 entstehen Naphtophenazine vom Typus I. (DRP. 82240), ebenso durch Einw. von Nitrosodimethylanilin etc. auf die erwähnte Sulfos. (DRP. 86222—24). Besonders feurige Farbstoffe erhält man in der Safraninreihe durch Verwendung von p-Amidomonoalkyl-o-toluidin. Auch Diphenylmethanbasen wurden an Stelle von primären Aminen zur Darst. von Safraninen benutzt. MEISTER LUCIUS & BRÜNING erhielten indulinartige Farbstoffe durch Verschmelzen von Dimethylsafranin mit verschiedenen Diaminen (DRP. 86971). Trinitrophenol, mit freiem und salzsaurem Paraphenylendiamin erhitzt, giebt ein l. Indulin, mit primären Aminen bei Ggw. von Ammonvanadat giebt es Nigrosine (BRAUNS, DRP. 84293 und 94). Rosinduline wurden dargestellt durch Erhitzen von nitrierten α-Naphtylaminderivaten mit Anilin und Anilinchlorhydrat oder durch Zusammenoxy-

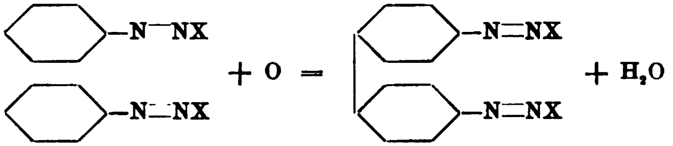


dieren von o-Amidodiphenylaminsulfos. mit α-Naphtylamin (Aktienges. f. Anilinfabr. DRP. 86 943 und 87 207). Die Badische Anilin- u. Sodafabrik gelangt zu denselben Farbstoffen (DRP. 79 564 und Zusatzpatente) durch Kondensation von Oxynaphtochinonimid (II.) oder -anil mit o-Amidodiphenylamin.

4. Anthracenderivate. Für die Oxydation von Anthrachinon zu Bordeaux und Cyanin wurde vorgeschlagen Ammonpersulfat, Kaliumperchlorat und Salpeters. oder bei Ggw. von Bors. ein Gemenge von Salpeters. und salpetriger S. Aus dem β-Oxyanthrachinon entsteht dabei auffallenderweise unter gleichzeitiger Wanderung eines Hydroxyls Chinizarin (Bayer, DRP. 86 630). Die Ggw. von Bors. begünstigt auch die Kondensation von Anthrachinonderivaten mit aromatischen Aminen. Neue Alizarinfarbstoffe erhielt man auch durch Kondensation von 1,2,3-o-Toluyls., Resorcyls. und Galluss. für sich allein, untereinander oder mit m-Oxybenzoës. (Bayer, DRP. 84 505, 83 085, 86 150, 86 539; Kalle, DRP. 87 620).

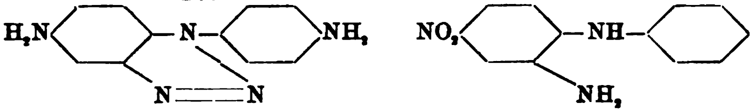
5. Akridinderivate. Gelbe und braune phosphinartige Farbstoffe erhielt die Badische Anilin- und Sodafabrik (DRP. 82 989 und Zusätze) durch Erhitzen von m-Amidoauraminen vom Typus III. oder durch Erhitzen von Diamidobenzophenon mit m-Phenylendiamin und Chlorzink (DRP. 85 199).

6. Azofarbstoffe. Eine neue Darst. von Benzidinfarbstoffen ist von der Bad. Anilin- u. Sodafabrik gefunden, nämlich die kondensierende Oxydation zweier Moleküle eines von einem primären aromatischen Amin mit unbesetzter Parastellung sich ableitenden Azofarbstoffes nach dem Schema:



(DRP. 84 893, 87 676, 88 595, 88 596). Die Oxydation geschieht mittels MnO_2 in schwefelsaurer Lsg. Blaue und schwarze Baumwollfarbstoffe von großer Farbstärke und Echtheit entstehen nach Patenten der Aktienges. für Anilinfabr. (84 145 etc.), wenn man Sulfoss. der 1,8- oder 2,3-Amidonaphtole, Dioxynaphtaline oder Diamidonaphtaline mit 1 oder 2 Mol. Acetparaphenylendiamin kombiniert, entacetyliert, wieder diazotiert u. wieder mit einem Amin oder Phenol, bezw. Sulfos. derselben kombiniert. Eine neue, substantive Baumwollfarbstoffe gebende Base erkannten Meister Lucius & Brüning in dem p-Diamidoazimidobenzol (IV.), welches durch Diazotierung des

IV. V.



Körpers (V.), dann nochmalige Nitrierung und Reduktion erhalten werden kann (DRP. 85 388, 87 337). Durch Einw. von $C_6H_3.Cl.SO_3H.NO_2$ (1,2,4) auf Benzidin u. nachfolgende Reduktion entsteht die Sulfos. der Base $NH_2C_6H_4.C_6H_4NH.C_6H_4NH_2$, welche gleichfalls substantive Baumwollfarbstoffe liefert (Aktienges. franz. P. 255 157). Neu ist die Verwendung von Phenylendiaminoxamins. für substantive Baumwollfarbstoffe (Remy, DRP. 86 791 und 92). Geigy & Co. erhalten interessante Farbstoffe aus p-Amidobenzaldehyd, indem sie denselben einerseits diazotieren und mit irgend etwas kombinieren und auf der anderen Seite mit einem Phenylhydrazinderivat kondensieren (DRP. 85 233). Werden 2 Mol. eines Aldehydazofarbstoffes durch 1 Mol. Hydrazin ($NH_2—NH_2$) verknüpft, so bilden sich substantive Farbstoffe (Ges. f. chem.

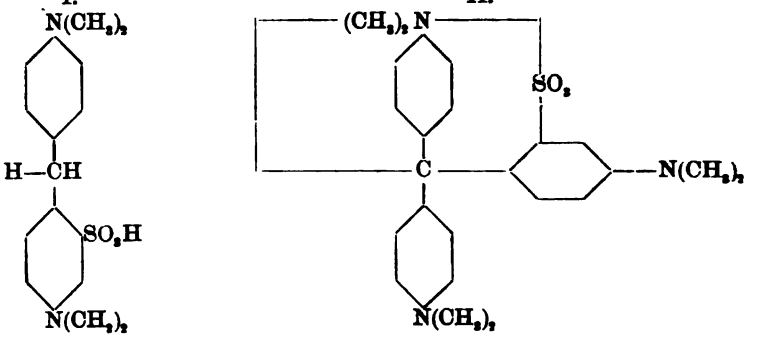
Ind. fr. P. 254 602). Eine neue Reihe von Basen, welche diazotiert u. mit β-Naphtol gekuppelt, basische Azofarbstoffe liefern, erhalten Bayer (DRP. 88 502), indem sie NH_3 oder aliphatische Amine auf Halogenalkyläther von Nitrophenol einwirken lassen und dann reduzieren, so z. B. die Base $NH_2.C_6H_4OCH_2CH_2N(CH_3)_2$. Dieselbe Veränderung der OH-Gruppe im Phenol wird bewirkt durch gleichzeitige Einw. von Formaldehyd und von einem sekundären, fetten Amin:

$$C_6H_5OH + CH_2O + OH(CH_3)_2 = C_6H_5OCH_2N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Durch Erhitzen mit SS. oder Alkalien erleidet dieser Körper eine Umlagerung zu $C_6H_4(OH).CH_2N(CH_3)_2$. Für basische Azofarbstoffe werden auch verwandt Amidoammoniumbasen vom Typus $H_2NC_6H_4N(CH_3)_3Cl$ (Meister Lucius, DRP. 87 257, 87 585, 87 997, 88 557) und die vollständig alkylierten Amidonaphtole, welche OH u. NH_2 nicht im selben Benzolkern enthalten (Geigy, fr. P. 253 982). Safranin, mit 2,7-Dioxynaphtalin kombiniert, liefert ein leichter l. Indoïnblau (Ges. f. chem. Ind. DRP. 83 312). Um Paranitrodiazobenzol fertig gebildet in den Handel zu bringen, bedient man sich verschiedener unl. und beständiger Salze desselben mit folgenden SS.: Thioschwefels., α-Naphtalinsulfos., Nitrobenzolsulfons. oder der Doppelsalze mit $ZnCl_2$, Aluminiumsalzen, Magnesiumsalzen u. Chlorjod. Folgende für die Fabrikation von Azofarbstoffen verwendbare Naphtalinderivate wurden entdeckt: Amidonaphtolsulfos. 1,5,7, Amidonaphtoldisulfos. 1,6,3,5 und 1,6,3,7, Diamidonaphtolsulfos. 2,3,8,6, 2,5,3,7, Naphtylendiamindisulfos. 1,3,5,7, Dioxynaphtalin 1,3, Dioxynaphtalinsulfos. 1,7,4, 1,3,5, 1,8,2, Dioxynaphtalindisulfos. 1,5,3,7 und die Phenylamidonaphtolsulfos. 2,8,3,6 (DRP. 84 752, 85 058, 86 448, 83 965, 87 429, 85 241, 86 070), ferner eine Dimethylamidonaphtolsulfos., ausgehend vom Dimethyl-α-naphtylamin. Durch Einw. von Bisulfit auf α-Nitronaphtalin entsteht eine Naphtylamindisulfos. Die 2,3,6,7-Naphtylamintrisulfos. lagert sich beim Erhitzen mit rauchender HNO_3 um zu 2,1,5,7. (Mon. scient. [4.] **10.** II. 789—99. November.) Muhlert.

T. Sandmeyer, *Einfluſs der Stellung der Sulfogruppe auf die Nuance und die Echtheit der Triphenylmethanabkömmlinge.* Man nahm bisher an, daſs die Alkaliechtheit der sogen. Patentblaufarbstoffe, welche bekanntlich gewonnen werden durch Kondensation von meta substituierten (durch OH, Cl, CH_3, NO_2) Benzaldehyden mit alkylierten Anilinen, darauffolgende Sulfonierung und Oxydation, eben auf der Anwesenheit dieser meta gestellten Gruppen beruhe. Vf. erhielt nun aus dem in ortho zum Methankohlenstoff sulfonierten Tetramethyldiamidodiphenylmethan (I.) durch Oxydation zum Hydrol und Kondensation mit Dimethylanilin einen Farbstoff (II.), der, obwohl vom Krystallviolett nur durch die Anwesenheit einer Sulfogruppe

I. II.



verschieden, ein Blau und gleichzeitig alkaliecht wie Patentblau war. Es bewirkte hier also offenbar die orthogestellte Sulfogruppe die Alkaliechtheit. Dieselbe Eigenschaft zeigte auch das im nicht amidierten Benzolkern orthosulfonierte Malachitgrün

erhalten durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Metanils. und nachherige Eliminierung der Amidogruppe. Es ist hiernach wahrscheinlich, dafs auch in den alten Patentblaufarbstoffen die Echtheit durch die Stellung der Sulfogruppen bedingt ist, welche ja durch die meta gestellten OH- etc. Gruppen in die Orthostellung zum Methankohlenstoff einzutreten gezwungen werden. Es war nun industriell geboten orthosulfonierte Benzaldehyde darzustellen. SANDMEYER fand, dafs p-Nitrotoluol-o-sulfos. in den p-Amido-o-sulfobenzaldehyd verwandelt werden kann durch Behandeln mit S_2O_3 in H_2SO_4-Lsg. oder mit alkal. Na_2S-Lsg. Den Orthosulfobenzaldehyd selbst gelang es Vf. schliefslich, durch Erhitzen von o-Chlorbenzaldehyd mit einer neutralen Natriumsulfitlsg. auf 200° darzustellen. Der o-Sulfobenzaldehyd liefert mit Äthylbenzylanilin einen Farbstoff, der unter dem Namen Erioglaucin in den Handel kommt. (Mon. scient. [4.] **10.** II. 800—1. November; J. Soc. Dyers and Colourists **1896.** September.) MUHLERT.

Patente.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon.* An Stelle der in den Zusatzpatenten Nr. 71 435 u. 72 685 verwendeten wasserlösl. blauen Farbstoffe werden die entsprechenden wasserlösl. blauen Farbstoffe in isolierter Form in Verwendung gebracht, welche nach dem durch Patent Nr. 87 729 geschützten Verf. durch Einwirkung einer schwächer rauchenden Schwefels. von etwa 12% Gehalt an freiem Anhydrid dargestellt werden. Die Überführung der wasserlöslichen in die in W. relativ unlöslichen blauen Farbstoffe kann statt durch konzentrierte Schwefels. auch durch andere Sulfogruppen abspaltende Körper, insbesondere durch konz. Salzs., verd. Schwefels. von 50° Bé. oder andere SS., wie konz. Phosphors., sowie auch durch W. allein bewirkt werden. (Pbl. **17.** 628. DRP. 88 083. 14/4. 93. — V. Zus.-Pat. zu 67 102. 5/11. 91.; vgl. C. **93.** I. 1055 u. IV. Zus.-Pat. zu 76 941; vgl. C. **94.** II. 911.)

L. Durand, Huguenin & Co., Chemische Fabrik in Hüningen i. E., *Darstellung grüner beizenfärbender Oxazinfarbstoffe.* Die durch Einwirkung von Binitrochlorbenzol ($Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) auf die Kondensationsprodd. von Gallamins. mit salzsaurem Dialkylamidoazobenzol, bezw. salzsaurem Nitrosodialkylanilin erhaltenen Binitrokörper werden durch Erwärmen mit Anilin in eine Dinitroanilidoverb. übergeführt, oder man läfst Binitrochlorbenzol auf die gemäfs dem Verf. des Patents Nr. 87 935 erhaltenen anilidierten Einwirkungsprodukte von Gallamins. auf salzsaures Dialkylamidoazobenzol, bezw. salzsaures Nitrosodialkylanilin einwirken. Das Einwirkungsprod. bildet ein bronzeglänzendes, krystallinisches Pulver, das in h. W. u. A. wenig oder kaum lösl. ist; läfst sich leicht in eine Sulfos. überführen, wenn es mit seinem drei- bis vierfachen Gewichte 95%ig. Schwefels. während einiger Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die Salze dieser Sulfos. lösen sich in W. leicht mit blaugrüner Farbe und färben chromierte Wolle in lebhaft grünen Tönen an; die Ausfärbung auf ungebeizte Wolle ist grünstichigblau. (Pbl. **17.** 628. DRP. 88 084. 3/12. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von roten bis violetten Azinfarbstoffen.* Zu analogen Resultaten wie nach dem Verf. des II. Zusatzpatents 84992 gelangt man, wenn in diesem Verf. die dort verwendeten Alphyl-p-amidobenzyl-o-toluidine durch die entsprechenden Äthyl-, bezw. Methylsubstitutionsprodd., beispielsweise das Phenyl-p-amido-äthyl- (bezw. methyl-)o-toluidin, ersetzt werden. (Patentbl. **17.** 646. DRP. 87975. 8/5. 95. — III. Zus.-Pat. zu 81963. 11/5. 94.; vgl. C. **95.** II. 808 und II. Zus.-Pat. zu 84992; vgl. C. **96.** I. 1039.)

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von am Azinstickstoff alkylierten Eurhodinen.* Am Azinstickstoff alkylierte Eurhodine werden erhalten, wenn man Monoalkyl-o-toluylendiamin mit α-Naphtylamin oder substituiertem α-Naphtylamin zusammen oxydiert. Die so aus Methyl- und Äthyl-o-toluylendiamin entstehenden Prodd. sind identisch mit dem in den Patentschriften Nr. 77226 u. 78222 beschriebenen Eurhodinen, dagegen sind die aus Monobenzyl-o-toluylendiamin u. α-Naphtylamin u. seinen Substitutionsprodd. erhaltenen Farbstoffe bisher auf anderem Wege noch nicht dargestellt worden. Alle diese Farbstoffe zeichnen

sich durch hervorragende Lichtechtheit u. Alkaliechtheit aus u. geben, mit Tannin auf Baumwolle fixiert, scharlachrote Nuancen. (Patentbl. **17**. 697. DRP. 88365. 7/10. 94.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung der Sulfosäuren von Alkylderivaten des Metaamidophenolphtaleïns.* Alkylierte m-Amidophenolphtaleïne, wie auch m-Amidophenolphtaleïn selbst können durch Behandeln mit anhydridhaltiger Schwefelsäure bei nicht zu hoher Temperatur in Sulfoss. übergeführt werden, die sich leicht in Alkalien lösen und zum Färben durchaus geeignet sind. Die Nuance weicht kaum von der des Ausgangsmaterials ab. Je nach der Menge und Stärke des angewendeten Oleums, sowie der Zeitdauer der Einwirkung entstehen einfach u. höher sulfurierte Prodd. (Patentbl. **17**. 628. DRP. 87 977. 9/7. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Trisazofarbstoffen mittels der α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfosäure S.* Die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Patentes Nr. 67 829 besitzt die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. einer Diazoverb. oder je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbb. zu vereinigen. Verwendet man nun bei der Kuppelung der vorgenannten Dioxynaphtalinmonosulfosäure S statt eines zweiten Moleküls Diazoverb. ein Molekül einer Tetrazoverb. und kombiniert die so erhaltenen, noch weiter kuppelungsfähigen Körper mit Basen, Phenolen, Naphtolen, sowie deren Sulfo- und Carbonss., so erhält man neue Trisazofarbstoffe von wertvollen Eigenschaften. Diese Farbstoffe färben Wolle u. Baumwolle und zeichnen sich vor den im Handel befindlichen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffen durch gröſsere Seife- u. Luftechtheit aus. Diejenigen Kombinationen, welche als zweite Kuppelungssubstanz eine diazotierbare Amidogruppe haben, liefern, auf der Faser weiter diazotiert, mit Entwicklern, wie Phenol, Resorcin, α- u. β-Naphtol, m-Phenylendiamin, Chrysoidin, Amidonaphtoläther, violette bis tiefschwarze Nuancen von ganz hervorragender Seifeechtheit. Ferner sind diese Farbstoffe vermöge der zwei in Peristellung befindlichen Hydroxylgruppen der Dioxynaphtalinsulfos. befähigt, mit Metallbeizen Verbb. zu bilden, wodurch die Widerstandsfähigkeit der Färbungen gegen kochende Alkalien wesentlich vergröſsert wird. (Patentbl. **17**. 697. DRP. 88 391. 1/12. 93.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung alkaliechter, blauvioletter Triphenylmethanfarbstoffe aus der Monosulfosäure des Tetramethyldiamidodiphenylmethans.* Die durch Sulfurierung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan erhältliche Monosulfosäure desselben wird durch Oxydation in eine Hydrosulfos. übergeführt, diese mit Dibenzylanilinmono- oder Dibenzylanilindisulfos. kondensiert und die entstandenen Leukosulfosäuren zu alkaliechten, blauvioletten Farbstoffen oxydiert. (Patentbl. **17**. 628. DRP. 88 085. 19/12. 95.)

H. A. Frasch, Cleveland, *Darstellung eines gelben Farbstoffes aus dem Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf Mineralöle.* Die bei der Einwirkung von Schwefels. auf Mineralöl entstehende sogen. Reinigungssäure wird mit kaltem W. gewaschen, der Rückstand mit W. ausgekocht und aus dem mit Kalk neutralisierten Auszuge — event. nach vorherigem Umsetzen mit Alkalicarbonaten — der Farbstoff mit Salz gefällt. Derselbe stellt ein gelbes Pulver dar, das in W., A. u. Glycerin, sowie auch in den meisten aromatischen KW-stoffen l. ist. Die Lsgg. zeigen eine grünliche Fluorescenz. Der Farbstoff färbt tierische Faser in angesäuerter Lsg. hellgelb. (Patentbl. **17**. 628. DRP. 87 974. 26/5. 93.)

Société Anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de St. Denis u. R. Vidal, Paris, *Darstellung von zum Drucken geeigneten Verbindungen aus Schwefelfarbstoffen und Alkalisulfiten.* Lösliche, zum Bedrucken von Geweben geeignete Verbb. werden erhalten, wenn man die Farbstoffe der Patente Nr. 84 632 und 85 330 und den unter dem Namen „Cachou de Laval“ bekannten Farbstoff mit Alkalisulfit oder -disulfit behandelt. (Patentbl. **17**. 697. DRP. 88 392. 14/2. 95.)

J. Mac Lintock, Glasgow, *Verfahren zur Herstellung eines kalt anwendbaren, talg- und zinkoxydhaltigen Anstrichs.* Eine Mischung von Zinkoxyd, Öl und Talg wird im gut verschlossenen Gefäſs mit einer Lsg. von Damargummi u. Kolophonium in Naphta, Bzl. oder dergleichen behandelt. Man erhält eine Anstrichfarbe, die an den unter W. befindlichen Teilen der Schiffe oder Kessel kalt angewendet werden kann, rasch haftet und die angestrichenen Teile vor Fäulnis schützt. (Patentbl. **17**. 697. DRP. 88 366. 3/2. 95.)

Schluſs der Redaktion: den 8. Dez. 1896.

REGISTER.

LXVII. Jahrgang (IV. Folge. VIII. Jahrgang) Band II.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein [] Buch.

I. Autoren-Register.

Abegg (R.), Gefrierpunktserniedrigungen sehr verd. Lsgg. 460.

Abel (C.), jr., Verhütung der Kesselsteinbildung 1071*.

Aglot, Optische Best. d. Schwefels. 512.

Ahrens (F. B.), Handb. d. Elektrochemie [691]. — Überführung v. Nitrilen in Amine durch Elektrolyse 781. — Metallcarbide u. ihre Anw. [1013]. — v. Jüptner (H.).

Aisinman (S.), Gesetzliche Normierung d. Testpunktes v. Petroleum 143.

Ajello (G.) u. Parascandolo (C.), Ptomaine als Ursache d. Verbrennungstodes 711.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. der β_1-β_2-Diamido-α_4-naphtol-β_4-sulfos. 224*. — Darst. direkt färbender Polyazofarbstoffe aus primären Diazofarbstoffen 280*. — Darst. substantiver Disazofarbstoffe aus β_1-β_3-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfos. 280*. — Darst. eines primären Disazofarbstoffes aus p-Phenylendiamin u. $\alpha_1 \cdot \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-β_3-disulfos. 280*. — Darst. v. Rosindulinen aus o-Amidodiphenylaminsulfos. u. α-Naphtylamin 646*. — Darst. v. Rosindulinen 646*. — Darst. v. direkt färbenden Polyazofarbstoffen aus primären Disazofarbstoffen 646*. 647*. — Darst. violetter bis blauer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe 1072*.

Albert (R.), siehe: Fischer (O.).

Alexander-Katz (B.), Unterss. d. Luft in d. städt. Schulen zu Görlitz 502. — Unters. v. Maté 671. — Siehe: Gawalowski (A.)

Albahary (J. M.), Synthese d. 3-Propylisochinolins 1061.

Allen (A. H.), Zus. u. Analyse d. Cremor tartari d. Handels 549. 717.

Allen (Ch. R.), siehe: Jones (H. C.).

Allen (G. Y.), siehe: Perkin (A. G.).

Aloy (J.), Thermische Unterss. üb. Uranverbb. 410.

Altmann (R.), Darst. v. Eisenalbuminat 614*.

Altschul (E.), Löslichkeitsbest. v. Salzen d. Caprons. u. Önanthyls. 888.

Altschul (J.), Nach Autoren benannte Rkk. u. Reagenzien 330. — Chem. Natur d. Thiols 944.

Altschul (M.), Die tiefen Temperaturen 230.

Alvarez u. Jean, Qualitative Analyse 513.

Amos & Co., Wasserdichtmachen v. Faserstoffen 1072*.

Amsel (H.), Harzsaure Metalloxyde 607. — Unters. v. Chromgelb u. Chromrot 1064.

Ampola (G.) u. Rimatori (C.), Dimethylanilin in d. Kryoskopie 4.

Andés (L. E.), Vegetabilische Fette u. Öle [643].

André (G.), siehe: Berthelot.

Andrews (W. W.), Lötrohranalyse 1006.

Angeli (A.), Einw. d. Hydroxylamins auf Nitrobenzol 484.

Angeli (A.) u. Rimini (E.), Einw. von salpetriger S. auf einige Oxime d. Campherreihe 177.

Antony (U.) u. Benelli (T.), Verss. mit Trinkwässern, welche Bleiröhren durchlaufen haben 903. — Unters. auf Blei in Trinkwässern 929.

Antony (U.) u. Gigli (G.), Hydrolytische Zers. d. Ferrinitrats u. -sulfats 149.
Antony (U.) u. Lucchesi (A.), Cassius purpur 887. — Verh. d. Goldsulfids gg. Schwefelalkk. 1088.
Antusch (A. C.), siehe: Van Ketel (B. A.).
Antusch (C.), Konservieren v. Milch behufs chem. Unters. 813.
Apéry, Rk. d. Eisenchlorids 804. — Neues Reagens zum Nachw. v. Aloë 805.
Appleyard (J. R.), siehe: Walker (J.).
Archbutt (L.), Eine Verdampfungsprobe f. Mineralschmieröl 274.
Arctowski (H.), Flüchtigkeit d. roten Phosphors 232. — Künstl. Dendriten 701. — Sublimationsspannungen des Jodes 721. — Verdampfungsgeschwindigkeit 724. — Lösbarkeit fester Körper in Gasen 773.
Arens (C.), Verh. d. Cholerabacillen im W. 709.
Argenson (G.), Best. v. Aceton im Harn 811.
Armstrong (H. E.), Ketopins. 974.
Arntz (E.), siehe: Bredt (J.).
Arthus (M.), Natur d. Enzyme 437.
Artmann (K.), siehe: Troeger (J.).
Arzibascheff (E.), siehe: Petrenko-Kritschenko (P.).
Arzruni (A.), Schmelcher (A.) u. de Neufville (R.), Krystallographische Unters. einiger Oxymethylencampherderivv. 656.
v. Asbóth (A.), Magnesiumsulfat als Konservierungsmittel 505. — Kritische Temperatur d. Fll. u. eine neue Methode zur Best. d. Identität d. Fette, Öle etc. 717.
Aschman (A.), Butterunters. 814.
Aschman (C.), siehe: Schmeltzer (M).
Astre (Ch.), Chinon-o-aminobenzoës. 780. — Einw. v. o-Aminobenzoës. auf Trichlorchinon 780.
Astre (Ch.) u. Stévignon (H.), Einw. v. o-Aminozimmts. auf Trichlorchinon 780.
Athanasesco, Basische Nitrate 916.
Athanasiu (J.) u. Carvallo (J.), Koagulation d. Blutes 673.
Athenstädt u. Redeker, Ferrum oxydat. sacchar. solub. verum 982.
Auerbach (N.), Schafmilch 186.
Auchy (G.), Fehlerquellen in d. Manganbest. in Stahl 208.
Aufrecht, Best. d. Schwefelgehalts im Petroleum 361. — Unterss. neuerer Arzneimittel 398. 550. 712. 982.
Aufschläger (H.), Verh. stickstoffhaltiger organ. Körper gg. Mehrfachschwefelkalium 347.
Autenrieth (W.), Beurteilung d. Isomerie d. Crotonss. 418. — Einw. v. Phenylhydrazin auf d. isomeren β-Chlorcrotonsäureester 420. — Neue Säurederivv. d. beiden isomeren β-Chlorcrotonss. 421. — Isomerieverhältnisse bei d. ungesättigten SS. 577. — Berichtigung 867.
Auwers (K.), Konst. d. Oxazokörper 1036.
Auwers (K.) u. Baum (F.), Konst. d. Dibrompseudocumenolbromids 1030.
Auwers (K.) u. v. Campenhausen (G.), Oxytrimethylbernsteins. 236.
Auwers (K.), Ewing (A. R.) u. Sondheimer (A.), Indazolderivv. 34.
Auwers (K.), Harger (J.), Schiffer (Th.), Schlosser (F.), Singhof (W.), Titherley (A. W.) u. Ziegler (E.), Gruppe d. Bernsteinss. u. Glutarss. 580.
Auwers (K.) u. Reis (J.), Neue Derivv. d. p-Oxybenzaldehyds, d. p-Cyanphenols u. d. p-Oxybenzoës. 1035.
Auwers (K.) u. Ziegler (E.), Ketobromide aus asymmetrischem m-Xylenol 1033.
Avery (S.), siehe: Nicholson (H. H.).
Aykroyd (H. E.), siehe: Richardson (F. W.).

Bablich (H.) u. Perkin (A. G.), Morin 97.
Bach (A.), Chem. Mechanismus d. Reduktion d. Nitrate u. d. Bildung quaternärer Stickstoffverbb. in d. Pflanzen 497.
Backhaus, Methoden, die Kuhmilch d. Frauenmilch ähnlicher zu machen 1001.
Baczewski (M.), Arachins. 727.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. rotvioletter Azofarbstoffe 280*. 952*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Gruppe d. m-Amidophenolphtaleïns 647*. — Darst. beizenfärbender Rhodaninfarbstoffe 647*. — Darst. v. Azofarbstoffen 952*. — Darst. v. wasserlöslichen, blauen, beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon 983. — Darst. v. Azofarbstoffen der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen 1072. — Darst. eines violetten Farbstoffes aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin 1072*. — Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 1143*.
Bänziger (E.) u. Lange (G.), Vork. v. kupferhaltigem Schwefelkies 507.
Baeyer (A.), Ortsbest. in d. Terpenreihe 490. 493.
Baeyer (A.) u. Villiger (V.), Nopins. 493.
Baginsky (A.), Die Bassinbäder Berlins 674.
Bailhache (G.), siehe: Rivière (G.).
Baker (H. B.), siehe: Dixon (H. B.).
Bakker (G.), Zusammenhang zwischen d. Gesetzen v. Boyle, Gay-Lussac, Joule etc. 620. — Theorie d. übereinstimmenden Zustände 986.

Balke (P.), Spaltungsprodd. d. Carniferrins 743.
Balland, Ausbeute d. Getreides beim Mahlen 192. — Nährwert d. Mehle 506. — Best. d. Klebers in d. Mehlen 517.
Balzer (A.), siehe: Tschirch (A.).
Bamberger (E.), Zus. d. Isodiazohydroxyde 92. — Schlufserklärung 165.
Bamberger (E.) u. Ekecrantz (Th.), Nitrosophenylhydroxylamin 1056.
Bamberger (E.) u. Kraus (E.), Verh. einiger Diazoverbb. gg. Kaliumsulfit 488.
Bamberger (M.), Nachw. v. Argon in d. Gase einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien 927.
Bancroft (W. D.), Ternäre Mischungen 914.
Barbet u. Jandrier, Best. v. Nitriten in W. 851.
Barbier (Ph.) u. Bouveault (L.), Synthese d. natürl. Methylheptenons 289. — Isolemoniumverbb. 782.
Barendrecht (H. P.), Alkoholhydratfrage 534.
Barnes (J.), Darst. v. W., welches v. Ammoniak frei ist 199. — Titans. als Beizmittel 371.
Barnstein (F.), siehe: Kellner (O.).
Barr (J. M.), siehe: Henderson (G. G.).
Barr (L.), siehe: Holman (S. W.).
Barrière (P.), Lucium 886.
Barthel (G.), Formaldehydlampe f. Desinfektionszwecke 227.
Bartoli (A.), Kompressibilitätskoeffizient der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} 331. — Wahl der Wärmeeinheit 331.
Bartoli (A.) u. Stracciati (E.), Spez. Wärme der KW-stoffe 331.
Barus (C.), Vorlesungsversuch mit fl. Kohlendioxyd 525.
Baseler chemische Fabrik Bindschedler, Darst. v. neuen Kondensationsprodd. aus Phtalsäureanhydrid u. dialkylierten m-Amidophenolen 613*.
Bassett (H.), Prüfung v. Anthracen 132.
Battut (L.), Anw. d. Elektrizität zur Reinigung d. Zuckerfabriksprodd. 905.
Baucke (H.), Phenylpropiolsäureamid 588. — Einw. d. Ammoniaks auf d. Ester d. Phenyldibrompropions. 588.
Bauer (E.), siehe: Haeussermann (C.). Siehe Kehrmann (F.).
Baum (F.), siehe: Auwers (K.).
Baumann, siehe: Ritthausen (H.)
Baumann (E.), Jodgehalte d. Schilddrüsen v. Menschen u. Tieren 49. — Thyrojodin, Thyreoantitoxin u. „lösliches Thyrojodin“ 121.
Baumert (G.), Best. d. Rohfaser in Nahrungs- u. Genufsmitteln 452.
Baumhauer (H.), Rathit 751.
Bayley (W. S.), Die eruptiven u. sedimentären Gesteine v. Pigeon Point 557.
Beccari (L.) u. Rimini (E.), Biolog. Wirkung einiger neuer Sauerstoffverbb. d. Stickstoffes 309.
Becker (J.), siehe: Busch (M.)
Becker (P.), Darst. beständiger naphtalinsulfos. Tetrazosalze 224*.
Beckmann (E.), Unterss. in d. Campherreihe 295. — Prüfung d. Honigs 401. — Drüsensekret d. Stinkdachses 673. — Verh. proteïnartiger Stoffe gegenüber Aldehyden 930. — Unters. v. Honig 932.
Beckmann (E.) u. Burkhardt (E.), Unters. v. Honig 932.
Beckmann (E.) u. Elsner (O.), Verh. proteïnartiger Stoffe gegenüber Aldehyden 931.
Beckmann (E.) u. Melzer (H.), Honigprüfung 402.
Beckmann (E.) u. Müller (R.), Prüfung des Honigs 401.
Beckmann (E.) u. Scharfenberger (H.) gen. Sertz, Verh. proteïnartiger Stoffe gegenüber Aldehyden 930.
Beckurts (H.), Alapurin 520. — Zinnhaltige Konserven 594.
Beckurts (H.) u. Schultze (W.), Best. d. Hydrastins u. Berberins 565.
Beeson (J. L.), Vork. v. Aminen in Rohrzuckersaft 661.
Beeson (J. L.), Extraktionsapp. 716.
Béhal (A.), siehe: Guerbet.
Behrens (J.), Konservierung u. Zus. d. Hopfens 764.
Bein, Nachw. d. Eigelbes in Mehlfabrikaten 807.
Belar (A.), Prüfung d. Rotweine auf fremde Farbstoffe 364.
Bellocq (A.), Best. d. Bors. 563.
Benda (L.), siehe: Gnehm (R.).
Benedicenti (A.), Verbrennung in verd. Luft 308.
Benedict (H.), Abwässer d. Fabriken [951].
Benelli (T.), siehe: Antony (U.)
Benjamin (R.), Labgerinnung 48. 388.
Bennet (A. A.) u. Placeway (L. A.), Best. v. Chlor, Brom u. Jod in Gemengen 684.
Benysek (J.), Solutio arsenicalis Fowleri 397.
Berg (A.) u. Gerber (C.), Nachw. v. einigen organ. SS. in d. Pflanzen 805.
Bergey, siehe: Billings.
Bergmann (F. J.), Destillation v. Holzkleie u. Holzabfällen 816*.
Berlemont (G.), Wasserstrahlpumpe 818.
Bernhart, siehe: Königs (W.)
Bernheim (J.) u. Folger (C.), Verzweigte Diphtheriebacillen 636.
Bersch (W.), Entstehung v. Zucker und Stärke in ruhenden Kartoffeln 1121.
Bertè (E.), siehe: Errera (G.).
Berthelot, Cyans. 620.

Berthelot u. André (G.), Flüchtigkeit d. Lävulins. 624. — Rkk. zwischen Phosphors. u. Ä. 625. — Allgem. Verlauf d. Vegetation 741. 937. — Zers. d. Zuckerarten durch S. 958. — Arabinose 1022.
Berthelot u. Vieille, Explosive Eigenschaften d. Acetylens 917.
Bertolio (S.), Gesteine d. Insel San Pietro 556.
Bertrand (G.), Beziehungen zwischen d. Konst. d. organ. Verbb. u. ihrer Oxydierbarkeit durch Lakkase 93. — Oxydase 108. — Gleichzeitige Ggw. d. Lakkase u. d. Tyrosinase im Saft einiger Pilze 899.
Bertrand (J.), Fettketone mit hohem Molekulargew. 288.
Bertschinger (A.), Beurteilung d. Medizinalsüfsweine 1135.
Besson (A.), Einw. v. Bromwasserstoff auf Thiophosphorylchlorid 11. — Einw. v. Jodwasserstoff u. Jodphosphonium auf Thiophosphorylchlorid 147.
Bettink (H. W.), Blei im Trinkw. 930.
Beutner (E.), Antipyrinrk. der Ph. H. III. 133.
Bevan (E. J.), siehe Crofs (C. F.).
Bey (Z.), Unters. alter Choleradejekte 438.
Beyer (Th.), Wäschedesinfektion 900.
Beythien (A.), siehe: Fischer (B.).
Bial (M.), Gasgärungen im Magensafte 1039.
Biehringer (J.), Farbstoffe d. Pyroningruppe 1111.
Biernacki (V.), Aluminiumamalgam 1085.
Biétrix (A.), Einw. v. Phenylhydrazin auf Galluss. u. Dibromgalluss. 293. — Chlorierung d. Galluss. 379.
Billings, Mitschell u. Bergey, Beschaffenheit ausgeatmeter Luft u. ihre Wirkung auf tierisches Leben 1038.
Biltz (H.), Mefskolben 817. — Oxydation durch Hydroxylaminchlorhydrat 837.
Biondi (C.), Fermentative Prozesse in d. Organen 106.
Biourge (Ph.), Alkoh. Gärung 109.
Bird (F. C. J.), Formaldehyd 938.
Bischoff (C. A.), Kuppelung v. Malonsäureestern mittels einfacher Bindungen 17. — Kuppelung v. Malonsäuredimethylestern mittels doppelter Bindung 18. — Kuppelung von Malonsäurediäthylester mittels doppelter Bindung 20. — Kombinationen, welche zu Estern d. Methylacetylentetracarbons. führen sollten 80. — Kombinationen, welche zu Äthylacetylentetracarbonsäureester führen sollten 82. — Synthese v. Estern fünf-, sechs- u. siebenbasischer Fettss. 345.
Bjalobrzeski (M.), Chem. Unterss. d. Folia Bucco 551.
Blank (O.), α-Methylphtals. 1050. — β-Naphtylessigs. 1058.
Blasius (R.), Benutzung d. Kohlensäureapp. Neptun 711.
Blau (F.), Einw. v. Brom auf chlorwasserstoffs. Salze 926.
Blauberg (M.), Zus. einiger Kindernahrungsmittel 1003.
Bleier (O.), Gasanalytische App. 446.
Bliss (C. L.), siehe: Orndorff (W. R.).
Blümcke (A.), Labile Gleichgewichtszustände v. Salzlsgg. 882.
Blum (F.), Protogene 356. — Eine neue Klasse v. Verbb. d. Eiweifskörper 385.
Blumenthal (F.), Prodd. d. bakteriscben Zers. d. Milch 979.
Blumrich (J.), Krystallform d. Acetylsoparins 658.
Blyth (T. R.), Wismutoxyjodid 1088.
Boas (H.), Quecksilberfallpumpe 1.
Bocchi (J.), Identifizierung d. Filixs. 1137.
Bock (E.), Probieren v. Kupfer u. Kupferstein 211. — Lösungsfähigkeit d. Goldes in Cyankaliumlaugen 520.
Bodländer (G.), Chemie d. Cyanidverfahrens 905. — Lehrbuch d. Chemie für Studierende u. zum Selbstunterricht [644].
Bödtker (E.), Eiweifsabbau im menschlichen Organismus 106.
Boeddinghaus & Co., Herstellung wasserdichter Gewebe 1072*.
Boedtker (E.), Einw. v. Aluminiumchlorid auf thiophenhaltiges Benzol 629.
Boehm (R.), Filixsäuregruppe 1036.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Darst. v. Vanillin 222*. — Darst. die dem Mutterkorn seine geschätzten Eigenschaften verleihenden Substanz 614*.
Bondzyński (S.), Verh. einiger Salicylsäureester im Organismus 1039.
Boeris (G.), Krystallographische Unters. einiger neuer organ. Verbb. 286.
Boeris (G.) siehe: Ciamician (G.).
Börnstein (E.), Einw. v. Benzolsulfochlorid auf Nitrosodimethylanilin 156.
Boerrigter (B. J.), Unters. v. Honig 121.
Boëseken (J.), Kondensationsmethode v. Claisen 629.
Bogdanow (E.), Fette d. Fleisches 1121.
Bokorny (Th.), Giftwrkg. verschiedener chem. Substanzen bei Algen u. Infusorien 673. — Toxikologische Notizen über o- u. p-Verbb. 673.
Boltwood (B. B.) siehe: Wheeler (H. L.).
Bonavia (L.) siehe: Longi (A.).
Bondzyński (S.) u. Gottlieb (R.), Konst. d. nach Caffeïn u. Theobromin im Harne auftretenden Methylxanthins. 289.
Bonhoff, Vibrionen u. Spirillen 634.
Bonome (A.) u. Viola (G.), Produktion d. Streptococcusantitoxine mittels Elektrizität 543.
Boot (J. C.), Pyknometer 770.
Borchers (W.), Scheidung v. Gold und Silber durch Verflüchtigung 688.

Bordas u. Génin, Erstarrungspunkt d. Kuhmilch 814.
Borgman (P. J. S.), Zinn als Konservierungsmittel 212.
Bornträger (A.), Kolorimetrische Best. kleiner Eisenmengen 207. — Prüfung d. Bergamottöles auf Reinheit 760.
Bosc (F. J.), Desinfektionsverss. mit Formaldehyddämpfen 120.
Bosetti (E.), Prüfung d. Copaivabalsams 1011.
Boucher (G. G.), Best. d. Schwefels im Gufseisen u. Stahl 684.
Bougault (J.), Einw. v. Chlorschwefel auf Pentaerythrit 534.
Bouilhac (R.), Kultivierung d. Heidebodens der Dordogne 195.
Bourcet (A.), p-Benzoyltoluol 586.
Bourot u. Jean (F.), Verdaulichkeit d. Kokosbutter 1001.
Bourquelot (E.), Digitalisglucoside und deren Spaltungsprodd. 356. — Einfl. d. umgebenden Mittels auf d. Aktivität d. oxydierenden Ferments d. Pilze 798. — Einfl. d. oxydierenden Ferments d. Pilze oxydierbare Verbb. 798. — Unterss. über d. oxydierenden Fermente d. Pilze 799. — Einw. d. oxydierenden löslichen Fermentes d. Pilze auf in W. unlösliche Phenole 799.
Bouveault (L.), Einw. v. Äthyloxalylchlorid auf aromatische KW-stoff. in Ggw. v. Aluminiumchlorid 27. 91. — Darst. aromatischer Aldehyde 378. — Einw. v. Hydrazin auf aromatische Glyoxylss. 379. — Synthese v. aromatischen Aldehyden u. SS. mittels Aluminiumchlorid 779. — Siehe: Barbier (Ph.).
Bower (H.), Darst. v. Cyanverbb. aus l. Ferrocyan- u. Schwefelcyanverbb. enthaltenden Fll. 856*.
Bradley (E.) siehe: Kastle (J. H.).
Brand (J.), Nachw. sehr geringer Mengen v. Fluor im Bier 512.
Brandes (P.) u. Stoehr (C.), Synthese v. Trimethylpyrazin u. Tetramethylpyrazin 292.
Brandl (J.), Wrkg., Aufnahme und Ausscheidung v. Kupfer 850.
Brandstätter (F.), Chem. u. physikalische Schulvers. 410.
Braun (L.), Best. d. Rohmaltose in Würzen 67. — Einw. v. Isobutyraldehyd auf Malon- u. Cyanessigs. 83.
Brauner (B.), Einw. v. Schwefelwasserstoff auf Lsgg. v. Cuprisalzen 725. — Argon, Helium und Prout's Hypothese 1079.
Brearley (H.), Best. d. Nickels im Stahl etc. 563. — Ein selbstthätiger pneumatischer Rührer 697.
Bredig (G.) u. Usoff (A.), Ist Acetylen ein Elektrolyt? 820.
Bredt (J.), Konst. d. Camphers u. seiner Derivv. 541.
Bredt (J.), Arntz (E.) u. Helle (A.), Derivv. u. Zersetzungsprodd. d. Camphorons. 542.
Breckenridge (J. E.), siehe: Kreider (D. A.).
Bremer (G. J. W.), Entflammungspunkt v. Petroleum 768.
Brenke (W. C.) siehe: Palmer (A. W.).
v. Brenner (J.), Behandlung v. Weichharz zum Zwecke d. Darst. v. Grundier-, Anstrich- u. Malfarben 567*.
Brizard (L.), Einw. v. Reduktionsmitteln auf Nitrosoverbb. d. Osmiums 531.
Brizi (U.), Schädliche Wrkgg. d. Schwefligsäureanhydrids auf d. Vegetation 185.
Brock (J.) siehe: Raschen (J.).
Bromberg (O.). Phtalazinderivv. 168. — Siehe: Fischer (E.).
Brooke, Simpson, Spiller u. Simpson (W. S.), Darst. v. Primulin 456*.
Brown (J. F.), Prüfung v. Wasserstoffsuperoxyd 928.
Brown (R. B.) siehe: Hummel (J. J.).
Browning (Ph. E.), Rkk. d. Vanadins. durch Jod- u. Bromwasserstoffs. 863.
Browning (Ph. E.) u. Jones (L. C.), Best. d. Kadmiums als Oxyd 930.
Brugnatelli (L.), Krystallform d. Adipins. 341. — Krystallform d. Kaliumisocyanates 659. — Santonin 776.
Brugnatelli (L.) u. Montemartini (C.), Dimorphismus d. Kaliumfluoborats KBF_4 312.
Brunner (K.), Eine Indoliumbase u. ihr Indolinon 174. — Indolinone 732.
de Bruyn (C. A. L.), Das freie Hydrazin 627. — Einw. d. Alkyljodide auf Hydroxylamin 628. — Entflammungspunkt v. Petroleum 909.
de Bruyn (C. A. L.), siehe: Van Ekenstein (W. A.).
de Bruyn (C. A. L.) u. Van Ekenstein (W. A.), Einw. v. Alkalien auf d. Zuckerarten 23.
de Bruyn (C. A. L.) u. Van Leent (F. H.), Ammoniakderivv. d. Mannose, Sorbose u. Galaktose 23. — Direkte Substitution d. Nitrogruppen durch Chlor (Brom) bei d. Einw. v. Chlor-(Brom-) -wasserstoffs. 38.
Bryant (A. P.), Trennung d. unl. Phosphors. 204.
Bucher (J. E.), siehe: Michael (A.).
Bucherer (A. H.), Elektromotorische Kraft u. Verteilungsgleichgewicht 521.
Bueb (J.), siehe: Reichardt (H.).
Bülow (C.), Verh. des o-Nitro-p-phenylendiamins gg. salpetrige S. 1106.
Bürgin (H.), siehe: Kehrmann (F.).
Büttgenbach, Manganbest. in Eisenerzen 1134.

Burgass (R.), Anw. d. Nitroso-β-naphtols in d. anorgan. Analyse 922.
Burgess (H. E.), siehe: Chapman (A. C.).
Burkhardt (E.), siehe: Beckmann (E.).
Burri (R.) u. Stutzer (A.), Nitrifikation im Erdboden 113.
Burwell (A.), siehe: Stöber (F.).
Busch (M.), o-Amidobenzylamine 97. — Derivv. d. Hydrosulfamins 882. — Benzylidenimid 898.
Busch (M.) u. Becker (J.), Einw. v. salpetriger S. auf Diphenylsulfosemicarbazid u. Diphenylsemicarbazid 426.
Busch (M.) u. Stern (A.), Einw. v. Ammoniak u. Aminbasen auf Disulfide 895.
Bushong (F. W.), Benzimidoäthyl- und Benzimidomethyläther 243.
Buss (O.), Spektralanalyse einiger toxikologisch u. pharmakognostisch wichtiger Farbstoffe 315. 511. 682.
Busse (W.), Gewürze 189.

Calvert (H. T.) u. Ewan (T.), Kolloidale Chromschwefels. 775.
Calvert (S.), siehe: Jackson (C. L.).
Camerer (W.), Nahrungsbedarf v. Kindern 744.
Camilla (S.), Getreide u. Mahlprodd. 545.
Campbell (G. F.), siehe: Osborne (Th. B.).
v. Campenhausen (G.), siehe: Auwers (K.).
Capaun-Karlowa (C. F.), Medizinische Spezialitäten [910].
Cario (C.), App. zur Ausführung v. Gasanalysen 1070*.
Carles (P.), Kola 552.
Carnot (A.), Wechselnde Zus. d. Apatite 554.
Caro (L.), Leukocytose u. Blutalkalescenz 384.
Caro (N.), Darst. v. Chlor u. Salzs. 519.
Caro (N.) u. Frank (A.), Darst. v. Cyanverbb. aus Carbiden 1016*.
Carrara (G.) u. Zoppellari (J.), Reaktionsgeschwindigkeit in ungleichartigen Systemen 332.
Carulla (F. J. R.), Korrosion v. Eisen durch rohen Teer 268.
Carvallo (J.), siehe: Athanasin (J.).
Cassella (L.) & Co., Darst. v. wasserl. Safraninazofarbstoffen 72*. — Darst. v. Phenylamido-α-naphtolsulfoss. 222*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfos. 328*. — Erzeugung von primären Disazofarbstoffen mit Hilfe d. Amidonaphtole 328*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus monoalkylierter α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-Disulfos. 876*. — Darst. v. Disazofarbstoffen unter Anw. v. γ-Amidonaphtolsulfos. 648*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen, welche α_1-β_2- oder α_1-β_4-Naphtylaminsulfosäure enthalten 983*.
Casteels (O.), Alkalität d. Zuckersäfte 1067.
Castellani (L.), Automatischer App. zur Erzeugung v. Acetylen 417.
Cattaneo (C.), Einfl. d. Lösungsmittels auf d. Geschwindigkeit d. Ionen 1076.
Causse, Best. d. Glucose 135.
Causse (H.). Phenylhydrazinaldehydate 169.
Cavalier (J.), Esterifizierungswärme durch Einw. v. Säurechlorid auf Natriumalkoholat 409.
Cavazzani (E.), Cerebrospinalfl. 307.
Cazeneuve (P.), Neue Darstellungsmethode d. Glycerins. 80. — Unterscheidung d. gewöhnlichen Fuchsins u. d. Säurefuchsins S. 162.
Cazeneuve (P.) u. Moreau, Symmetrische aromatische Harnstoffe 170.
de Chalmot (G.), Darst. v. krystallinischem Silicium 336.
Chapman (A. C.) u. Burgess (H. E.), Santalal u. einiger seiner Derivv. 668.
Charas (S.), Kremel's Benzoinreaktion 564.
Charitschkoff (K.), Best. d. W. in d. Naphtafll. 640.
Charon (E.), Rk. d. Crotonaldehyds 475. — Bildg. u. Esterifizierung d. Crotonylalkohols 576.
Chattaway (F. D.) u. Evans (R. C. T.), m-Dichlorbenzol 28. — Diphenylbenzole 246.
Chauveau (A.), Umwandlung d. Fette in Kohlehydrate im tierischen Organismus während d. Hungerns 104. — Muskelkraft 104. 308. 502. 632.
Chauveau (A.) u. Laulanié (F.), Respiratorischer Gaswechsel bei d. Muskelkontraktion 105.
Chauveau (A.), Tissot u. de Varigny, Bedeutung d. Fette 104.
Chavigny (P.), Wrkg. d. Sublimatverstäubungen 488.
Chemische Fabrik auf Aktien, Darst. v. wasser- und fettdichtem Papier 696*. — Wasserdichtmachen v. Geweben etc. 1072*.
Chemische Fabrik Griesheim, Darst. v. Hexanitrodiphenylamin 223*.
Chemisch-technisches und hygienisches Institut, D. Popp & Dr. Becker, Darst. einer Beize für zu gerbende Hautblößen 568*.
Chikashigé (M.), Atomgewicht d. japanischen Tellurs 526.
Chlopin (G. W.), Best. des im W. gel. Sauerstoffes 683.
Chrétien (P.), Verbb. d. Jods. mit anderen Säuren 526.
Christensen, Best. v. Phosphors. und Arsens. mittels Titrierens 61.

Christensen (O. T.), Bildg. v. Manganverbb. 151.
Christomanos, Amorpher Greenockit d. Lauriumgebirges 507.
Christomanos (A.), Rkk. d. Benzonaphtols 429.
v. Chrustschoff (K.), Analysen d. Samarskit, Pyrochlor, Tantalit u. Niobit 360.
Ciamician (G.) u. Boeris (G.), Einw. v. Alkyljodiden auf Indole 893.
Ciamician (G.) u. Piccinini (A.), Konst. d. Basen, welche sich aus Indolen durch Einw. v. Alkyljodiden bilden 666.
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Angelikaöl 435. — Ein neues Apiol 436. — Untersuchung über d. Alkaloide d. Granatwurzelrinde 894. — n-Methyltropanin 895.
Clark (J.), Best. d. Antimons in Erzen, Metallen etc. 205.
Clarke (F. W.), Beziehg. zwischen Schmelzpunkt u. kritischer Temperatur 462.
Clarke (Th.), siehe: Venable (F. P.).
Classen (A.), Quantitative Best. d. Bleies durch Elektrolyse 68. — Darst. v. Jodderivv. d. Phenolphtaleïns 222*. 912*. 1048*. — Mohr's Lehrbuch d. chemisch-analytischen Titriermethode [719]. — Handbuch d. qualitativen chem. Analyse anorg. u. organ. Verbb. [719].
Classen (A.), siehe: Roscoe (H. E.).
Claus (A.) u. Dewitz (E.), m-ana-Dinitro-o-oxychinolin 429.
Claus (A.) u. Mohl (E.), o-Oxychinolinalkylate 736.
Claus (A.) u. Setzer (E.), Nitro- u. Amidochinolin 179.
Clayton (G. C.), Chlor als Desinfektionsmittel 253.
Clemm (H.), siehe: Curtius (Th.).
Clerici (E.), Künstl. Versteinerung pflanzlicher Gewebe 304.
Clever (A.), siehe: Muthmann (W.).
Clowes (E.), Acetylen 842. — Grenzwerte d. explosiven Mischungen v. Acetylen 1007. — Nachw. u. Best. d. Kohlenoxyds in d. Luft 1009. — Best. d. Sauerstoffs 1132.
Coates (Ch. E.) und Dodson (W. R.), Stickstoffassimilation der Baumwollpflanze 45.
Coehn (A.), Zu den Bemerkungen von F. Vogel 4.
Cohen (E.), Verlauf chem. Rkk. v. Gasen 528. — Meteoritenstudien 561. — Ein bei der techn. Darst. v. phosphorsaurem Natron sich bildendes Phosphat 904.
Cohn (P.) u. Fleissner (F.), Trennung d. Palladiums v. Platin 759.
Cohn (R.), Quantitative Eiweifsspaltung durch Salzs. 385. — Abspaltung eines Pyridinderiv. aus Eiweifs 433.
Cohnstein (W.) und Michaelis (H.), Veränderung d. Chylusfette im Blute 848.
Collet (A.), Einw. von α-Brompropionylchlorid auf Bzl. in Ggw. v. Aluminiumchlorid 152. — Einw. v. α-Brombutyrylchlorid auf Bzl. in Ggw. v. Aluminiumchlorid 918.
Collie (J. N.), siehe: Ramsay (W.).
Colomba (L.), Glaukophan v. Beaume 312.
Colson (R.), Einw. d. Zinks auf d. photographische Platte 606.
Combes (Ch.), Darst. v. Aluminiumlegierungen 338.
Comstock (W. J.), Anw. v. Antimontrichlorid in d. Synthese aromatischer Ketone 350.
Cone, Magnetkiesbest. in Pyriterzen 929.
Conn (H. W.), Acidität zum Geschmack u. Geruch d. Butter 636.
Constam (E. J.) und v. Hansen (A.), Elektrolytische Darst. einer neuen Klasse oxydierender Substanzen 881.
Coremons, siehe: Courlay.
Cornette (P.), Nachw. v. Harzöl in fetten Ölen 564.
Coronedi (G.) u. Marchetti (G.), Physiolog. Chemie d. Fette 1041.
Cossa (A.), Die Anderson'sche Rk. 43.
Coste (J. H.), Grüner Schiefer v. Llanberis 1130. — Siehe: Parry (E. J.).
Councler (C.), Kondensation v. Phloroglucin mit Zuckerarten u. Aldehyden 485.
Coupin, Neue Darst. v. Chloroform 15.
Courant u. Gallinek, Sanoform 121.
Courlay u. Coremons, Chem. Nachw. v. Pferdefleisch 66.
Cownley (J.), siehe: Paul (H.).
Craig (J. B.), siehe: Hancock (D.).
Crismer, Resazurin als Indikator 562.
Crookes (W.), Diamanten 528.
Cross (C. F.) u. Bevan (E. J.), Künstl. Seide 275. — Darst. von Cellulosetetracetat 567*.
Cross (C. F.), Bevan (E. J.) u. Smith (C.), Konst. d. Cellulosen d. Getreides 24. 347.
Cross (C. F.) u. Smith (C.), Konst. der Kohlehydrate d. Getreidestrohes 918.
Curtius (Th.), Hydrazide u. Azide organ. Säuren 427. 731.
Curtius (Th.) u. Clemm (H.), Ersatz v. Carboxyl durch Amid in mehrbasischen Säuren 95.
Curtius (Th.) und Davidis (E.), Hydrazide u. Azide d. Phtals. 731.
Curtius (Th.) u. Hofman (T. S.), Einw. v. Säurehydraziden auf Säureazide 427.
Cybulski (G.), siehe: Liebermann (C.).
Czaplewski, Benutzung d. Kohlensäureapp. Neptun 710.

Daddi (L.), siehe: Spampani (G.).
Daiber, Stoffwechsel beim Hungern 1039.
Dam, siehe: Van Dam.

Dambergis (A. K.), Schwefelhaltige Heilquellen zu Hypate 951.
Dammer (O.), Handbuch d. chem. Technologie [910].
Dannemann (F.), Geschichte d. Naturwissenschaften [694].
Dapper (K.), Einfl. der Kochsalzquellen auf d. Stoffwechsel 395.
D'Arcy (R. F.), Lsgg. v. Natriumsulfat 76.
Darmstädter, siehe: Jaffé (B.).
Darmstädter (L.) und Lifschütz (J.), Zus. d. Wollfettes 219.
Davidis (E.), Aldazine, Ketazine u. Benzosazone v. Aldosen u. Ketosen 1104. — Siehe: Curtius (Th.).
Davidson (W. B.), siehe: Hantzsch (A.).
Davis (W. E.), siehe: Higley (G. O.).
Davison (J.), Wardit 752.
Debus (H.), Genesis v. Dalton's Atomtheorie 618. 883.
Defacqz (E.), Analytische Charaktere d. Wolframverbb. 639.
Defren (G.), Best. reduzierender Zuckerarten 1013. — Ggw. v. Nitriten in der Luft 1079. — Siehe: Rolfe (G. W.).
Dehérain (P. P.) und Demoussy (E.), Oxydation d. organischen Substanz des Bodens 677.
Delacre (M.), Hydratation d. Pinakolins 85. — Konst. d. Pinakolins 575.
Delafontaine (M. M.), Kolloidale Verbb. d. seltenen Metalle 339.
Delafontaine u. Linebarger (C. E.), Rk. zwischen Kohlenstofftetrachlorid u. d. Oxyden v. Niob u. Tantal 285.
Delage u. Gaillard, Glycerinphosphors. u. Glycerinphosphate 125.
Delaunay, Reihenfolge d. Atomgewichte 989.
Delépine (M.), Methylamine 24. 86. 153. — Einw. v. W. auf Formaldehyd 474. — Einw. v. H_2S auf Trimethyltrimethylentriamin 478. — Einw. v. CS_2 auf Trimethyltrimethylentriamin 478. — Diäthylformocarbothialdin 479. — Thermochem. Unters. des Hexamethylenamins 1023.
Demeler (C.), siehe: Paal (C.).
Dementjew (K.), Volumetrische Best. d. Zinks 207.
Demoussy (E.), siehe: Dehérain (P. P.).
Denamur (V.), Handelsanalysen d. in d. Brauerei angewandten Glucosen 370.
Deneys (C.), Darst. v. strontiumhaltigen Azofarblacken 648*.
Denigès (G.), Best. d. Quecksilbers 514. — Rasches Verf., Formaldehyd in der Milch nachzuweisen 808. — Volumetr. Best. d. Thiophens im Benzol 852. — Ausdehnung der Legal'schen Körper, welche die Acetylgruppe enthalten, und deren Derivv. 864. — Best. d. Caseïns d. Milch 934.
Dennhardt, Nachw. d. Dulcins [illegible]. — Verb. d. Caffeïns mit Quecksilberchlorid 1128.
Dennis (L. M.) und Spencer (A. E.), Zirkoniumtetrajodid 651.
Dennstedt (M.), Petroleumfrage [illegible].
Devarda (A.), Prüfung d. Labpräparate u. Gewinnung d. Milch durch [illegible] 1002. — Acidität d. Milch [illegible].
Dewey (F. P.), Genauigkeit in Silberproben 363. — [illegible] — Genauigkeit chem. Analysen [illegible].
Dewitz (E.), siehe: Claus (A.).
Dibdin (W. J.) u. Grimwood (R.), Analyse d. Mörtels 685.
Diepolder (E.), 3-Nitro-p-oxybenzoës. u. 3-Amino-p-oxybenzoës. 351.
Diesel, siehe: Kornacher (F.).
Dieterich (E.), Ölsäure 122. — [illegible] Jodlsg. 364. — Identitätsrkk. für galenische Präparate 366. Oleum Cinerum 399. — Öle u. ihre Emulgierbarkeit 399. — Glyceride u. ihre SS. 400.
Dieterich (K.), Neuere Chemie d. Harze 123. — Nachweis v. Vanillin in Harzen 264. — Unters. v. reinen u. verfälschten Fetten durch Best. d. kritischen Temperatur 517. — Bestandteile der Kolanüsse 675. — Palmendrachenblut 711. — Farbenrk. verschiedener Öle mit Molybdänschwefels. 760. — Kritische Temperatur von Fetten. 852 — Harzuntersuchungsmethoden 1137. — Unters. v. Fetten u. Ölen 1135. — Siehe: Tschirch (A.).
Dietze (F.), Liquor Kalii arsenicosi 944. — Liquor ferri albuminati 944.
Dinkler, Arsenbest. 851.
Dischinger (A.), siehe: Fischer (O.).
Divers (E.), Verh. d. Benzsulfhydroxams gg. Alkali 1051.
Dixon (A. E.), Halogenadditionsprodd. substituierter Thiosinnamine 26. — Acidylierte Thiocarbimide, Thioharnstoffe u. Harnstoffe 26.
Dixon (H. B.), Bildungsweise d. Kohlens. bei d. Verbrennung v. Kohlenstoffverbb. 335.
Dixon (H. B.) u. Baker (H. B.), Chem. Inaktivität d. Röntgenstrahlen 772.
Dixon (H. B.) u. Harker (J. A.), Explosion d. Chlorperoxyds 334.
Dobriner (P.) u. Schranz (W.), Best. d. freien Anhydrids in rauchender Schwefels. 596. — Wertbest. d. kaustischen Soda 598. — Wertbest. v. Schwefelnatrium 598.
Dodson (W. R.), siehe: Coates (Ch. E.).
Doelter (C.), Anw. d. Röntgen'schen Strahlen auf d. Unterscheidung v. Bergkrystall, Diamant u. Strafs 255. — Verh. d. Mineralien zu d. Röntgen'schen Strahlen 553.

arty (W. M.), App. zum Nachw. v. rs. 63.
ald (W.), siehe: Main (R.).
nan (F. G.), Autokatalyse 1077.
ner (A.), Identitätsnachweis v. Brom Jod 361.
meyer (C.), Best. v. Fetten, Seifen Fettss. in Organen 1185.
nic (P.), Milchanalyse 214. — Gruyère-se 680. — Einfl. d. Arbeit d. Kühe f d. Milch 681.
p, siehe: Van Dorp.
set (M.), siehe: de Schweinitz (E. A.).
btschik (Th.), Best. d. Harns. 368.
er (A.), Bakterien d. künstl. Mineralsser 710.
lle (E.), Krystallform einiger organ. rbb. 658.
hschmidt (H.), Gewinnung v. Cyan i der trockenen Destillation organ. bstanzen 1016*.
ser (H.), Narkose 993.
yer (W.), Duncker's Dampffeuchtigitsmesser 901.
efsen Mareeuw, siehe: Van den riefsen Mareeuw.
ssbach (G. P.), Monacitbestandteile 85.
bers (H.), Citratlöslichkeit v. Thomashlacken 596.
boin (A.), Darst. v. Doppelsilikaten Kalis u. anderen Basen 1081.
bois (R.), Luciferase 1036.
ceschi (V.), Erforschung d. Stoffechselvorgänge bei thyreoidektomierten ieren 392.
claux (E.), Gefrorene Milch 499. — erdauung ohne Bakterien 502.
dley (W. L.), Nicolo-Nicolihydrat $i_4O_4.2H_2O$ 999.
ring (F.), Schwefelbest. in verschiedenrtigen animalischen Substanzen u. in laaren v. Tieren verschiedenen Alters 55.
fau (E.), Ein krystallisiertes Bariumtrachromit 12. — Magnesiumkobaltid 74. — Nickeldioxyd 887. — Bariumtrachromit 1086. — siehe: Patein (G.).
nbar, Behandlung eisenhaltigen Grundrassers 592.
nstan (W. R.), Tickle (Th.) u. ackson (D. H.), Einw. v. Methyllkohol auf Akonitin 791.
pont (J.) u. Guerlain (J.), Französisches Rosenöl 1111.
rand (L.), Huguenin & Co., Darst. grüner beizenfärbender Oxazinfarbstoffe 1148*.
rand (E.), Huguenin & Co., Darst. eines grünen beizenfärbenden Oxazinfarbstoffs 376*. — Darst. eines blaugrünen, beizenfärbenden Farbstoffes d. Gallycyaningruppe 983*.
Durkee (F. W.), Oxydation v. Natriumsulfid u. Natriumhydrosulfid 337.
Durrant (R. G.), Neue Kobaltverb. 63.
Dussy (J.), Spez. Wärme d. viskosen Schwefels 622.
Duyk, Zimmtöle 358. 795. — Ätherische Öle 976.
Dyer (B.) u. Gilbard (J. F. H.), Über Drawn od. erschöpften Kümmel 676.
Dyer (H. C. S.), Entfernung v. Schwefel aus Eisen u. Stahl 456*.

Eakle (A. S.), Krystallographische Kenntnis d. überjodsauren u. jodsauren Salze 649. — Krystallform d. Cerchlorürs $CeCl_3.7H_2O$ 650.
Eberhard (O.), Trockensubstanzbest. in Wässern 316.
Eckert (A. F.), Gehalt d. Harns an Schwefel- u. Ätherschwefelss. bei Wurmblutarmut 396.
Eder (J. M.) u. Valenta (E.), Spektralanalytische Unters. d. Argons 651.
Edinger (A.), Jodisochinolin u. isomere Jod-o-phtalsäuren 178. — Einw. von Halogenschwefel auf aromatische Amine 1100.
Edinger (A. P.), Darst. v. Metalldoppelsalzen d. Rhodanate u. Alkylrhodanate d. Pyridins u. Chinolins 224*. — Darst. v. Chinolinrhodanat 224*.
Edmunds (J.), Best. d. Schwefels. od. d. Bariums 1007.
Edwards (B. J.), Darst. farbiger Photographien 375*.
Effront (J.), Milchsäuregärung 899.
Eggert (A.), siehe: Troeger (J.).
Ehrenfest (H.), „Bacterium coli"-ähnliche Mikroorganismen normaler menschlicher Fäces 635.
Ehrmann (E.), Fortschritte d. Farbenindustrie im Jahre 1895 605. 1140.
Eichengrün (A.), Ferrostyptin 398.
Eichengrün (A.) u. Marquart (L. C.), Darst. von Jodoformhexamethylenamin 720*.
Einhorn (A.), Reduktion d. Phenolcarbonss. 29. — Reduktion d. Benzylamincarbonss. 241.
Ekecrantz (Th.), siehe: Bamberger (E.).
Ekenstein, siehe: Van Ekenstein.
Elion (H.), Best. d. Zuckers 601.
Ellinger (A.), Ernährungsverss. mit Drüsenpepton 105.
Ellram (W.), Histochemie verholzter Membranen 99. — Nachw. v. Nitrat in Pflanzen 99. — Ausscheidung u. Nachw. d. Cinchonamins 182. — Neue Rkk. v. Vanadins.-, Molybdäns.- u. Rhodanverbb. 211.
Elsner (O.), siehe: Beckmann (E.).

Emery (W. O.), Einw. v. Natriumacetessigester auf β-Bromlävulinsäureester 471.

Eminger (A.), Theobrominbest. in Kakaopräparaten 808.

Emmerling (O.), Emaille 268. — Stickstoffmagnesium 414.

Enell (H.), Nachw. v. Calcium bitartaricum im Tartarus depuratus 515.

Engelhardt (R.), Einw. v. Hydrazinen auf Nitrile 1104.

Engler (C.) u. Wild (W.), Ozon 465. — Trennung d. Ozons v. Wasserstoffsuperoxyd u. Nachw. v. Ozon in d. Luft 466.

Erdmann (H.), Vork. u. physiol. Bedeutung d. Jods 334. — Vork. v. Ammoniakstickstoff im Urgestein 360. — Denaturierungsfragen 507.

Ermengem, siehe: Van Ermengem.

Erp, siehe: Van Erp.

Errera (G.), Reduktion d. Dipropylmalonitrils 892.

Errera (G.) u. Bertè (E.), Derivv. d. Malonitrils u. ihre Reduktion 891.

Eschenbach (G.), siehe: Harries (C.).

Étaix (L.), Zweibasische Säuren 1090.

Estreicher (Th.), Verh. d. Halogenwasserstoffe in tiefen Temperaturen 883.

Ettinger, siehe: Franck (L.).

Evans, Beseitigung d. Salpeters. im Brauw. 218.

Evans (R. O. T.), siehe: Chattaway (F. D.).

Evers (F.), Spez. Gewichte v. Arzneimitteln 1127.

Ewan (T.), siehe: Calvert (H. T.).

Ewald (K.), siehe: Schnitzler (J.).

Ewell (E. E.), Chemie d. Kaktaceen 433. — Siehe: Wiley (H. W.).

Ewell (E. E.) u. Wiley (H.), Einfl. d. Acidität auf d. Entwicklung d. Nitrifikationsorganismen 251.

Ewing (A. R.), siehe: Auwers (K.).

Export- u. Lagerhausgesellschaft (vorm. J. F. Nagel), Darst. v. Zucker aus Stärkelsgg. 616*.

Eykman (C.), Gaswechsel d. Tropenbewohner 632.

Eykman (J. F.), Refraktometrische Untersuchungen 74.

Fabre (Ch.), Best. d. Kalis 206.

Fabriques des Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Darst. v. künstl. Moschus 222*. 615*.

Fairbanks (Ch.), Jodometrische Best. d. Phosphors im Eisen 878. — s. Gooch (F. A.).

Faktor (F.), Das neue Wismutblau 725.

Fallada (O.), Best. d. wasserlöslichen Phosphors. in Superphosphaten 1134.

Fantappiè (L.), Danburit 754.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Darst. v. p-Diamidodiphenylaminsulfosäuren 223*. — Darst. direktziehender Azofarbstoffe mittels α_1-β_2-Dioxynaphtalin-β_4-sulfos. 376*. — Darst. v. Sulfoss. der am Azinstickstoff alkylierten Eurhodine 376*. — Darst. v. basischen Azinfarbstoffen u. deren Sulfoss. aus substituierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen 406*. — Darst. v. Azinfarbstoffen aus substituierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen 406*. — Darst. beizenfärbender diazotierbarer Monoazofarbstoffe 406*. — Darst. v. direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen aus Diamidosulfoss. d. Benzolreihe 406*. — Darst. v. basischen Farbstoffen u. deren Sulfoss. aus substituierten $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiaminen 406*. — Darst. blauer, beizenfärbender Thiazinfarbstoffe 407*. 984* — Darst. eines Baumwolle direkt färbenden, sekundären Disazofarbstoffes 407*. — Einführung v. Aminresten in Oxyanthrachinone 407*. — Darst. v. Chinizarin aus β-Oxyanthrachinon durch Einw. v. Schwefels. bei Ggw. v. salpetriger Säure u. Bors. 407*. — Einführung d. Methylsulfonsäuregruppe in aromatische Phenole 612*. — Darst. v. Hydrazinsalzen 613*. — Darst. v. Naphtoresorcin 614*. — Einführung v. Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivv. 648*. — Darst. v. Alizarincyaninen aus Anthrachinonderivv. mittels Überchlors. 648*. — Darst. v. symmetrisch substituierten (p)-Alphyl-(o)-alkyl-o-p-toluylendiaminen 912*. — Darst. eines schwefelhaltigen Körpers aus Zimmtsäureestern 912*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus Trioxynaphtalinsulfos. 983*. — Darst. beizenfärbender Azinfarbstoffe 983*. — Darst. von roten bis violetten Azinfarbstoffen 1143*. — Darst. von am Azinstickstoff alkalierten Eurhodinen 1143*.

Farbwerk Friedrichsfeld, P. Remy, Darst. v. Polyazofarbstoffen mittels m-Phenylen-, bezw. Toluylenoxamins. 648*. 694*.

Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt & Co., Darst. v. Nitrosoverbb. d. Metaamidophenole 223*. — Darst. scharlachroter Farbstoffe d. Safraninreihe 408*. — Darst. violettblauer basischer Farbstoffe 408*. — Darst. blauer basischer Oxazinfarbstoffe 694*. 695*. 984*. — Darst. eines basischen Farbstoffs d. Pyrongruppe 695*.

Farbwerke, vorm. Meister Lucius und Brüning, Darst. v. Farbstoffen aus Flavo- u. Anthrapurpurinsulfos. 408*. — Darst. beizenfärbender Farbstoffe aus substituierten Fluoresceïnen 408*. — Darst. v. Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen aus Diamidophenyl-

azimidobenzol 408*. — Darst. v. Diamidophenylazimidobenzol 613*. — Erzeugung v. blauen gemischten Disazofarbstoffen auf d. Faser aus Dianisidin, β-Naphtol, Dioxynaphtalinen, Naphtolcarbonss., Naphtol- u. Dioxynaphtalinsulfoss. 646*. — Färben v. Wolle mit Sulfoss. v. Oxyanthrachinonfarbstoffen 646*. — Darst. walk-, alkali-, kalk- u. lichtechter Farbstoffe auf d. Wollfaser 646*. — Darst. violetter bis blauer basischer Farbstoffe aus alkylierten Safraninen u. aromatischen Diaminen 695*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen 695*. 984*. — Darst. einer Verb. aus Chloral u. Hexamethylentetramin 720*. — Trennung v. Gemengen primärer aromatischer Basen mittels Formaldehyds 951*. — Darst. v. p-Amidobenzylanilin 952*. — Darst. roter basischer Azinfarbstoffe 984*. — Darst. v. substantiven Baumwollazofarbstoffen 1015*. — Darst. v. Paraamidophenylglycin 1048*. — Darst. v. aromatischen Amidoammoniumbasen 1069*. — Darst. v. Amidoammoniumbasen 1069*. — Darst. von Diamidoazoverbb. 1069*. — Darst. der Sulfoss. von Alkylderivv. des m-Amidophenolphtaleïns 1144*. — Darst. v. Trisazofarbst. 1144*.

Fay (H.), siehe: Norris (J. F.).

Feddersen (B. W.) u. v. Oettingen (A. J.), Biographisch-litterarisches Handwörterbuch [404]. [718].

Fedorow (E.), Einw. v. Salpeters. auf Goldamalgam 261.

Feliciani (G.), Analyse d. Sauerwassers v. Rom 130.

Ferrari (A.), siehe: Martinotti (F.).

Ferreira da Silva, siehe: Silva.

Fermi (C.), Stickstofffreie Mikroorganismen u. Empyeme? 800.

Fermi (C.) u. Salto (A.), Immunität gg. Cholera 115.

Feuerbach (F.), Cyanverbb. [643].

Feurer (J.), siehe: Stöber (F.).

Fichter (F.), Synthetische Methode zur Gewinnung v. γ-δ-ungesättigten Säuren 1021.

Fichter (F.) u. Herbrand (A.), Darstellungsweise einiger Laktone d. Fettreihe 16.

Ficker (M.), Bakteriolog. Luftunters. 440.

Filsinger (F.), Jodzahl d. Kakaobutter 815.

Finck, Phosphopalladiäther 968.

Fischer (B.) u. Beythien (A.), Fälschungen in Deutschland 193. 546.

Fischer (E.), Konfiguration d. Weins. 83. — Darst. v. Derivv. d. Xanthins aus alkylierten Harnss. 221*. — Phenyloxyindol u. Nitrobenzoës. 839.

Fischer (E.) u. Bromberg (O.), Lyxons. 825.

Fischer (E.) u. Herborn (H.), Isorhamnose 474.

Fischer (F.), Spiritusglühlicht 611.

Fischer (O.), Konst. d. Safranine 539. — Phenazinbildgg. 540.

Fischer (O.) u. Albert (R.), Naphtazine 877.

Fischer (O.) u. Dischinger (A.), Oxydationsprodd. des o-Amidophenylamins 291.

Fittig (R.), die Isomeren d. Pyrocinchons. 494.

Flawitzky (F.), Atombewegung d. Elemente u. Entstehung d. letzteren 231.

Fleck (H.), Trennung d. Trimethylamins v. Ammoniak 689.

Fleifsner (F.), siehe: Cohn (P.).

Fleurent (E.), Getreidekleber 631.

Flintoff (R. J.), Funktionen d. Albumins als eines Fixiermittels für Farben auf Baumwolle 142.

Foerster (F.), siehe: Mylius (F.).

Förster (O.), Salpeterstickstoffbest. nach G. Kühn 202. — Citratlöslichkeit und Bodenlöslichkeit d. Phosphors. 203. — Elastizitätskoeffizienten und Wellenbewegungserscheinungen als Funktionen d. Molekulargewichte u. spez. Wärme 988.

Folger (C.), siehe: Bernheim (J.).

Fonseca (A.), Abkühlung v. Most bei d. Weinbereitung in heifsen Ländern 141. — Einfl., welchen d. Acidität d. Moste auf d. alkoholische Gärung ausübt 1068.

Fonzes-Diacon, Einw. v. Quecksilberchlorid auf Alkohole 288.

Foote (H. W.), Pollucit, Manganocolumbit u. Mikrolith 256. 950.

Forster (A.), Begutachtung v. geröstetem Kaffee 1066.

Forster (M. O.), Neue Base aus Campheroxim 708.

Fortey (E. C.), siehe: Richardson (A.).

Foulk (C. W.), Fällung des Bariumsulfats 879.

Fournier (H.), Diäthylenkohlenwasserstoffe 78. — Ester von sekundären Allylalkoholen 468.

Fraenkel (E.), Unterss. über das α-β-Dimethylchinolin 877.

Fränkel (S.), Zerfallprodd. des Eiweifses bei peptischer u. tryptischer Verdauung 1122.

Framm (F.), Zers. von Monosacchariden durch Alkalien 824.

Francesconi (L.), Konst. d. Oxydationsprodd. d. Santons. 1114.

Franchimont (A. P. N.), Einw. d. Salpeters. auf Mono- u. Dimethylamide 25. — Siehe: Umbgrove (H.).

Franchimont (A. P. N.) u. Taverne (H. J.), Piperidide 44.

Franchimont (A. P. N.) u. Umbgrove (H.), Methylnitramin 705.

Franchimont (A. P. N.) und Van Erp (H.), Oxalpiperidid 43. — Einw. d. Alkalien auf neutrale aliphatische Nitramine 626.
Franck (L.) u. Ettinger, Diamanten d. Stahls 573.
Francis (F. E.), o-Dinitrobenzylbenzidin u. Derivv. 173.
Francke (B.), siehe: Zincke (Th.).
Frank (A.), siehe: Caro (N.).
Frank (G.), Klärung d. Abwässer durch Torf 747.
Frankenstein (A.), Ein neuer Rührer 697.
Frankfurt (S.), Chem. Zus. d. ruhenden Keims v. Triticum vulgare 1000.
Frankland (P.) und Wharton (F. M.), Stellungsisomerie und optische Aktivität 700.
Franz (K.), Bakterien d. normalen männlichen Urethra 547.
Frasch (H. A.), Darst. eines gelben Farbstoffes aus den Einwirkungsprodd. von Schwefels. auf Mineralöle 1144*.
Fraser, Immunisierung gg. Schlangengift 544.
Freer (P. C.), Dest. im Vakuum 464. — Einw. v. Natrium auf Aldehyd 473.
Freer (P. C.) und Sherman jr. (P. L.), Konst. einiger Derivv. d. Ameisens. 468.
Frerichs (G.), Best. von Phenol 214. — Best. d. Kresole 566. — Wertbest. von Verbandstoffen 815.
Fresenius (H.) u. Makin (C. J. S.), Best. d. Phenols in Seifen und Desinfektionsmitteln 367.
Fresenius (R.) u. Hintz (E.), Unters. d. Thornitrate d. Handels u. Trennung v. Thorerde u. Ceroxyd 756.
v. Freudenreich (E.), Bakteriologische Forschung auf dem Gebiete des Käsereifungsprozesses 255. — Bakteriologische Unters. d. W. auf Colibakterien 939.
Freund (E.) u. Grosz (S.), Beziehungen von Albumosen zur passiven Immunisierung 396.
Freund (M.), Wrkg. d. Aluminiumchlorids 734.
Freyer (F.), Best. d. Salicyls. 933.
Freyss (G.), Maſsanalyse mit Kaliumdicarbonat 511.
Friedel (G.), Zeolithe 53.
Friedenthal (H.), Einfl. von Induktionselektrizität auf Bakterien 939.
Friedländer (G.), Resorption gelöster Eiweiſsstoffe im Dünndarm 105.
Friedländer (J.), siehe: Müller (W.).
Friedländer (P.) u. Kielbasinski (W. H.), Diaminonaphtalinsulfoss. 841.
Friedländer (P.) u. Löwy (R.), Flavonderivv. 1093.
Friedländer (P.) u. Rüdt (H.), Isomere Naphtalinderivv. 298. — Flavonderivv. 357.
Fritsch (P.), Darst. von i-[illegible] 224*. — Patentblaufarbstoffe s. [illegible] des Benzylsultons, Benzylsultams u. Benzalsultims 1101.
Fritz (V.), Darst. d. Diphenacyl[illegible]
Fritzsche (F.), & Co., Darst. eines [illegible] wasserlösl. Antimonseptikums u. Desinfektionsmittels 1070*.
Fritzsche (P.), Best. d. Äthylens in Gasgemischen 600. — Gewinnung v. alkoholfreiem Äther 720*.
Froehlich (E.), Darst. v. Doppelverbindungen des Chlorjods mit [illegible] 1069*.
Froelich (O. O. B.), Darst. d. [illegible] fluorürs 72*.
Froidevaux (J.), Kaliumbichromat als Konservierungsmittel für Milch [illegible]
Frühling (R.), Pferdefleisch und Pferdefett 322.
Fubini, siehe: Tarugi (N.).
Fuchs und Schiff, [illegible] 714.
v. Fürth (O.), Einw. von Giften auf [illegible] Eiweiſskörper d. Muskelplasmas [illegible]
Funk (R.), siehe: Mylius (F.).
Futcher (Th. B.), Abscheidung d. [illegible] körper im Harn 1125.

Gaab, siehe: Schneider.
Gabriel (S.) u. Giebe (G.), Einwrkg. [illegible] Glykokolls auf Acetophenon-o-carbon[illegible] 1194.
Gabriel (S.) u. Stelzner (R.), Hydr[illegible] u. Halogenderivv. sekundärer u. tertiärer Basen 1051.
Gadamer, Chemie d. schwarzen u. weiſsen Senfes 922.
Gadamer (J.), Atropin bezüglich seines Drehungsvermögens als freie Base u. in Form seiner Salze 794.
Gärtig (H.), Stypticin 547.
Gaillard, siehe: Delage.
Gallinek, siehe: Courant.
Gara (G.), siehe: Irsai (A.).
Garelli (F.), Kryoskopisches Verhalten von Substanzen, welche eine ähnliche Konstitution haben, wie das Lösungsmittel 883. — Feste Lsgg. von Phenol in Bzl. 892.
Garfunkel (H.), siehe: Hinsberg (O.).
Garola (C.), Best. d. Phosphors in organischen Substanzen 597.
de Gaspari (A.), Neue Derivv. d. Veratrols 154.
Gassmann (Ch.), Bildg. d. Dinitronaphtaline 177. — Konst. der Alkaloide d. Coca u. Belladonna 543. 895. — Schnelle Best. d. Komponenten eines Gemisches von primären, sekundären und tertiären Aminen 628.
Gaule (J.), Resorption d. Eisens 543

a, siehe: Gredilla y Gauna.
ier (A.), Latentes Leben d. Samen

ier (H.), Schmelzen v. Metalllegie-
gen 582. — Metalllegierungen 583.
.lowski (A.), Best. d. annähernden
oholgehaltes und die Grädigkeit der
ankbiere 67. — Neue Bitterquelle bei
aratits nächst Austerlitz 559. — Er-
telung des Gehaltes an festen Sub-
nzen in Bittersalz- und Glaubersalz-
llen 595. — Unter hochgespanntem
npf- oder Gasdruck wirkende Appa-
: für analytische Zwecke 639. — Ver-
nnungsofen 958. — Nachw. d. Nitrite
Trinkwässern 1009. — Eine neue
ffel 1076. — Elektrolytischer App. 1075.
alowski (A.) u. Alexander-Katz,
ifung d. Öle 451.
(P.), siehe: Sanson.
:arrini (A.) u. Sestini (Q.), Best.
Milchfettes 366.
:muyden (H. Ch.), Neues Barytrohr
t. — Best. d. Acetons 761.
rlings (H. C. P.), Zuckerarten des
ckerrohrs 848.
gy (J. R.) u. Co., Darst. v. p-Amido-
nzaldehyd, sowie von im Kern substi-
erten p-Amidobenzaldehyden 222*.
3*. — Darst. einer Sulfos. d. Malachit-
inreihe 695*. — Darst. alkaliechter
uvioletter Triphenylmethanfarbstoffe
14*.
in, siehe: Bordas.
til (L.), Melanit 359.
vresse (P.), Trioxyphenylendisulfid
7.
rges, Best. des Caffeïns 516. — Ei-
sifsbest. im Harn 565.
eorgievicz (G.), Erwiderung 832.
ard (E.), Gärung d. Harns. 634.
ber (C.), siehe: Berg (A.).
rard (A. W.), Cyankupferreagens zur
est. d. Glucose 135.
:atmann (H.), Ursache d. Gerinnens
Milch bei Gewittern 388.
ather (Th.), siehe: Knorr (L.).
icomelli (L.), Best. d. Phosphorsäure-
nhydrids in d. Phosphaten und Super-
hosphaten 362.
:be (G.), α-Methylphtalid und o-Äthyl-
enzoës. 1103.
:se (M.), siehe: Knorr (L.).
gli (G.), siehe: Antony (U.).
bard (J. F. H.), siehe: Dyer (B.).
ldemeister (E.) und Stephan (K.),
Palmarosaöl 356.
ordani (F.), Das äth. Öl aus Angelica
rchangelica 1110.
rard (A.), Nährwert v. Brot aus Mehlen
verschiedener Feinheit 505.
rard (O.), siehe: Goldschmidt (H.).
rardet (F.), siehe: Meslans.
Giustiniani (E.), siehe: Piutti (A.).
Gladding (Th. S.), Schwefelbest. in Pyriten 59. — Best. v. Eisenoxyd u. Thonerde in Mineralphosphaten nach der Ammoniumacetatmethode 686. — Best. v. Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten 687.
Glaser (C.), Analyse d. Monazitsandes u. Best. d. Thorerde 803.
Glaser (F.) u. Mühle (K.), Best. d. Phosphors. in Medizinalweinen 802.
Glaubitz (H.), siehe: Stöber (F.).
Gley (E.) u. Pachon (V.), Einflufs der Leber auf die Eigenschaft der Peptone, die Blutgerinnung zu verhindern 101.
Glinka (S.), Albite v. russischen Fundorten 509.
Glogauer (R.), o-Phtalaldehyds. u. aromatische Basen 829.
Glücksmann (C.), Haltbarkeit d. Solutio Fowleri 714.
Gnehm (R.) und Benda (L.), Einw. von Diazokörpern auf Tartrazin 832.
Godlewski (E.), Nitrifikation des Ammoniaks 637.
Goerlich & Wichmann, Darst. v. Ammoniak u. Sulfiden 616*. — Gewinnung v. Cyanalkalien aus Schmelzen 816*.
Göttig (Ch.), Verh. des Aluminiums zu Ammoniumverbb. 414.
Goldberg (A.) und Siepermann (W.), Darst. v. Rhodansalzen 720*.
Goldschmidt (C.), Darst. von Phenylhydroxylamin 1107.
Goldschmidt (H.), Esterbildg. 820.
Goldschmidt (H.) u. Girard (O.), Kryoskopische Verss. mit Phenolsalzen 6.
Goldschmidt (H.) u. Reinders (R. U.), Geschwindigkeit d. Überganges v. Diazoamidokörpern in Amidoazoverbb. 244. 588.
Goldschmidt (K.), Einw. von Formaldehyd auf Phenylhydrazin in saurer Lsg. 169. — Einw. von Formaldehyd auf as-Methylphenylhydrazin in saurer Lsg. 169.
Goldschmidt (M.), Darst. von Formiaten 221*.
Goldschmiedt (G.) und Kirpal (A.), Einw. v. Jodmethyl auf Papaverins. 739.
Goldschmiedt (G.) und Knöpfer (G.), Allentricarbonsäureäthylester 727.
Gonnard (F.), Mineralogie des Zentralplateaus 1129.
Gooch (F. A.) u. Fairbanks (Ch.), Jodometrische Best. d. Molybdäns. 758.
Gooch (F. A.) u. Morgan (W. C.), Best. d. Tellurs durch Fällung als Jodid 926.
Goodwin (H. M.), Hydrolyse des Eisenchlorids 998.
Goossens (A.), Absonderliches Vorkommnis bei d. Schwefelung 325.
Gorini (C.), Best. d. Stickstoffs u. Zuckers 641.

v. Gorski (Th.), Formylharnstoffderivate 826.
Gossart (E.), Nachw. v. Verfälschungen d. äth. Öle 183.
Gottlieb (R.), Wrkgg. des Tropins u. d. Tropeïne 107. — Siehe: Bondzyński (S.).
Goyder (G. A.), Cyanidverfahren 324.
Graber (H. V.), Auswürflinge in den tephritischen Brockentuffen d. Umgebung von Tetschen 54. — Krystallform der Abietins., $C_{19}H_{28}O_2$ 658.
Graebe (C.) u. Ullmann (F.), Bildung v. Diphenylenoxyd aus Phenyläther 538.
Graff (W.), Kaliumnatriumcarbonat 1071*.
Graftiau (J.), Stickstoffgehalt des Rauhreifes 413.
Granger (A.), Einw. von Phosphor auf einige Metallchloride 389. — Einw. von Halogenverbb. d. Phosphors auf Eisen, Nickel und Kobalt 530. — Verbb. des Phosphors mit Eisen, Nickel und Kobalt 916.
Grawitz, Kreosotum valerianicum 550.
Gredilla y Gauna, Meteorit v. Madrid am 10. Febr. 1896 559.
Gregor (G.), Konst. d. Monoäthyl-β-resorcyls. 96.
Grether (G.), Acidbutyrometrie 516. — Abwässerreinigung 1042.
Griffiths (A. B.), Zus. d. roten Pigments v. Amanita muscaria 306.
Grimaux (E.), Anethol 290.
Grimwood (R.), siehe: Dibdin (W. J.).
Groshans (J. A.), Physikalische Eigenschaften v. $C_pH_qO_r$ [693].
Grosse (S.), siehe: Jannasch (P.).
Grosz (S.), siehe: Freund (E.).
Gruber (M.), Immunität gg. Cholera 115.
Grünberg (V.), App. zur raschen Best. d. Dichte v. Mineralien 256.
Grüss (J.), Physiologie d. Keimung 382.
Guareschi (I.), Diphenylharnstoff u. Ditolylharnstoff 540. — Synthesen v. Pyridinverb. 841.
Guerbet u. Béhal (A.), Konst. d. inaktiven Campholens. 381.
Guichard (M.), Molybdänglanz u. Darst. v. Molybdän 151.
Guinchant, Neue Derivv. d. Cyanessigester 79.
Gunn (A.), Best. der Gesamtalkaloide in Cocablättern 1012.
Gunnell (O.), siehe: Perkin (A. G.).
Guntz, Einw. von Lithium auf Kohlenwasserstoffe 287. — Bildungswärme des Lithiumwasserstoffs 1083.
Gustavson (G.), Vinyltrimethylen und Äthylidentrimethylen 574.
Gutzeit, Titrierung d. Liquor Kalii arsenicosi 928.
Guyot, siehe: Haller (A.).
Haber (F.), Zers. v. Hexan u. Trimethyläthylen in d. Hitze 237. — Experimentalunterss. über Zers. u. Verbrennung von Kohlenwasserstoffen 570.
Haber (G.) u. Samoylowicz (H.), Zers. d. Hexans 239. — Zers. v. Hexan in d. Hitze 377.
Haefcke (H.), siehe: Vogel (J. H.).
Haenlein (F. H.), v. Schroeder's Verss. über den Enthaarungsprozeſs durch „Schwitzen" u. durch Äschern 611.
Haeussermanu (C.) und Bauer (E.), Abkömmlinge d. Phenyläthers 868.
Haeussermann (C.) und Teichmann (H.), Abkömmlinge d. Phenoläthers 153.
Hairs (E), siehe: Jorissen (A.).
Haller u. Michel (E.), Reinigungsmethode v. Kohlenwasserstoffen 828.
Haller (A.), Campholid 783.
Haller (A) und Guyot, Anthranol 300. — Diphenylanthron 784.
Haller (A.) u. Minguin, Camphersäuremononitril 589. — Bromderivv. d. Benzal- und Benzylcamphers 784. — Einw. von Acetylchlorid auf Isonitrosocampher 785.
Hallopeau (E. A.), Einw. v. Ammoniak auf Kalium- u. Natriumparawolframat 531.
Hallopeau (L. A.), Zirkonwolframverbb. 775.
Hamburger (H. J.), Gefrierpunktsbest. d. Milch 454.
Hamel Roos, s.: Van Hamel Roos.
Hammarsten (O.), Verh. d. Paracaseïns zu d. Labenzym 388.
Hamonet (J.), Elektrolyse d. Fettss. 576.
Hampson (W.), Abkühlung v. Gasen 456*.
Hancock (D.), Craig (J. B.) und Hancock (A. H.), Glühlicht durch carburierte Luft 456*.
Handy (J. O.), Aluminiumanalyse 880.
Hankel (M.), siehe: Rügheimer (L.).
Hansen, siehe: Pfeiffer.
Hanriot, Chloralosen 83.
v. Hansen (A.), siehe: Constam (E. J.).
Hantke, Gärversuche im Kleinen 273.
Hantzsch (A.), Unterschweflige S. 146. — Isomerie d. Verbb. $N_2O_2H_2$ 996.
Hantzsch (A.) und Davidson (W. B.), Diazophenole 165.
Hantzsch (A.) und Kaufmann (L.), Untersalpetrige S. 995.
Hantzsch (A.) und Metcalf (W. V.), Nitraminessigs. 418.
Hantzsch (A.) und Schultze (O. W.), Isomerie d. Nitrokörper 873.
Hapgood (C. W.), siehe: Noyes (A. A.).
Harger (J.), siehe: Auwers (K.).
Hargreaves (J.), Elektrolytische Reinigung des Abwassers von zymotischen Giften 503.
Harker (J. A.), siehe: Dixon (H. B.).
Harmens, siehe: Van Hamel Roos.

Harnack (E.), Jodhaltige Organismen u. deren arzneiliche Anw. 394. — Eine in Vergessenheit geratene Farbenrk. der Galluss. u. d. Tannins 804.
Harper (C. A.), Abkömmlinge des Isocumarins, Isocarbostyrils u. Isochinolins 1108.
Harpf (A.), Acetylen, eine Kohlenstoff-Wasserstoffs. 79. — Schwefelausscheidungen bei Sulfitkochungen 276. — Schwefeldioxyd, Darst. und Verbrauch desselben in Sulfitstofffabriken 373. 607. 608. — Krystallisierte Martinschlacke 507. — Rotwerden v. Sulfitstoff 608. — Abfallholz d. Sulfitstofffabrikation 608.
Harries (C.) u. Eschenbach (G.), 4,5-Diphenyloctan-2,7-dion 871.
Harries (C. B.), Derivv. d. Dihydro-cis-campholyts. 975.
Hartley (W. N.), Temperatur gewisser Flammen 4. — Zus. eines „weifsen Sou" 58.
Hartung (L.), siehe: Kellner (O.).
Haupt (E.), Rk. d. Harns u. seine Lösungsfähigkeit für Harns. 48.
v. Haushofer (K.), Krystallform d. Hexahydrocarbostyrils 659.
Haussmann (V.), Säureausfuhr im menschlichen Harn 387.
Hawkins (J. D.), Chlorierung von Golderzen 269.
Heberdey (Ph.), Gehlenit- u. Wollastonitkrystalle 257.
Heberdey (P.), Krystallmessungen 658.
Hébert (A.), Isans. 470. — Zus. v. einigen ölhaltigen Samen 630.
Hébert (A.) u. Truffaut (G.), Persische Cyclamen 197.
Hedin (S. G.), Spaltungsprodd. d. Proteïnkörper 386.
Hefelmann (R.), Unters. der Handelssaccharine 192. — Best. d. Alkohols in Essenzen 932. — Verfälschung d. Zimmts mit Rohrzucker 941. — Refraktometer u. Jodzahl d. Fette 1012.
Heffter (A.), Pellotin 393. — Kakteen 1120.
Heger (H.), Haltbarkeit d. Solutio arsenicalis Fowleri 397.
Hegland (J. M. A.), Best. v. Hydrastin 454.
v. d. Heide (K.) u. Hofmann (K. A.), Verbb. d. niedrigen Molybdänoxyde u. -sulfide mit Ammoniak u. Cyankalium 340.
Heidenreich (M.), Quantitative Analyse durch Elektrolyse 316.
Heidenreich (O.), siehe: Jannasch (P.).
Heiler (H.), Best. d. Köttsdorfer'schen Verseifungszahl 322.
Heilpern (J.), Das sogenannte Carbothiacetonin 89.
Heine (L.), Molybdäns. als mikroskopisches Reagens 404.
Heinke (J. Z.) und Perkin jr. (W. H.), Einw. von β-Jodpropionsäureäthyläther auf d. Natriumderiv. v. Isopropylmalonsäureäthyläther 726.
Helbach (G.), siehe: Nietzki (R.).
Helheim (A.), Leuchtende Entwickler 372.
Helland (A.), Boden in Romsdals Amt in Norwegen 195.
Helle (A.), siehe: Bredt (J.).
Helmert (B.), siehe: Zincke (Th.).
Hempel (W.), Best. der Verbrennungswärme d. Heizmaterialien 873.
Henderson (G. G.) und Barr (J. M.), Einw. gewisser saurer Oxyde auf Salze v. Oxyss. 957.
Henderson (J.), siehe: Walker (J.).
Henderson (T.), siehe: Scott (A. R.).
Hendrick (J.), Versuche mit Bordeauxmischung, einem Schutzmittel gegen Kartoffelkrankheit 445.
Henneberg (W.) u. Tollens (B.), Dimethylenglucons. 471. — Monomethylenzuckers. 472. — Einw. v. Formaldehyd u. Salzs. auf Weins. 473.
Henriet, Schnelle Best. d. Kohlens. in d. Luft 512.
Henriques (R.), Kalte Verseifung 604.
Henry (E.), Waldstreu 196.
Henry (L.), Neue Trimethylenverbb. 629.
Herbig (W.), Best. der unverseifbaren, bezw. schwer verseifbaren Bestandteile in Fetten und Ölen 935. — Verwertung d. Jodzahl in d. Analyse d. Wollfettes 936.
Herborn (H.), siehe: Fischer (E.).
Herbrand (A.), siehe: Fichter (F.).
Hering (C. A.), Geschichtliches v. Kupfer 128.
Heringa (J.), siehe: Mulder (E.).
Herman (D.), Vergiftung durch Gas 119.
Heron (J.), Best. und Veränderung des Hopfengerbstoffes beim Würzekochen 136.
Herty (Ch. H.) u. Smith (J. G.), Merkurichlorthiocyanat 1000.
Hertz (M.), siehe: Kehrmann (F.).
Herzfeld, Kieselguhr als Filtermaterial 1068.
Herzfeld (E.), Darst. d. Phenylesters d. Dijodsalicyls. 911*.
Herzfelder (A. D.), α_1-α_2-Thionaphtalin u. einige seiner Derivv. 42
Herzig (J.), Quercetin und seine Derivv. 737.
Herzig (J.) u. Meyer (H.), Phtaleïne 729.
Herzog (A.), Verholzung v. pflanzlichen Faserstoffen 326.
Hess (N.) u. Schmoll (E.), Beziehungen d. Eiweifs- u. Paranucleïnsubstanzen d. Nahrung zur Alloxurkörperausscheidung im Harn 107.
Hesse (A.), Darst. v. Ketonen aus Propenylverbb. d. aromat. Reihe 1016*.
Hesse (O.), Wurzel v. Rumex nepalensis Wall. 44. — Hyoscin 182. 431. — Geschichte d. entdeckten und Scopolamin genannten Hyoscins 182. — Scopolamin

u. Atroscin 432. — Phenylcumalin 1056. — Scopolamin u. i-Scopolamin 1110.
Hesse (W.), Ersatz d. Muttermilch 594.
Heusler (F.), Einw. v. Aluminiumchlorid auf Teer- u. Erdöldestillate u. Theorie d. Erdölbildg. 144. 276.
Heuss (E.), Xeroform 393.
Hewitt (J. T.) u. Pope (F. G.), Kondensation v. Chloral mit Resorcin 662.
Hewitt (J. T.) und Stevenson (H. E.), Die drei Chlorbenzolazosalicylss. 664.
v. Heyden Nachf. (F.), Darst. v. Mono- u. Diphentidincitronens. 615*. — Darst. v. Anisidincitronens. 1016*.
Heymann (F.), Wrkg. substantiver Injektionen v. Albumose u. Pepton 51.
Higley (G. O.) u. Davis (W. E.), Einw. v. Metallen auf Salpeters. 466.
Higley (G. O.) u. Howard (B. J.), Elektrolyse d. Salzs. 464.
Hilger (A.), siehe: Künnmann (O.).
Hillebrecht (G.), Bedeutung d. Alloxurkörper im Eiweifsstoffwechsel 1124.
Hillyer (H. W.), Aluminiumalkoholate 468.
Hiltner (L.), siehe: Nobbe (F.).
Himmelschein (A.), siehe: Hinsberg (O.).
Hinds (J. I. D.), Best. v. Kalk u. Schwefels. 321.
Hinsberg (O.), Chinoxalinabkömmlinge 920.
Hinsberg (O.) u. Garfunkel (H.), Hydrierte Azine 919.
Hinsberg (O.) u. Himmelschein (A.), Benzolsulfins. als Reagens 834. — Oxy- u. Aminoderivv. d. Diphenylsulfons 836.
Hinsberg (O.) u. Koller (P.), Einw. d. Aldehyde auf aromatische o-Diamine 159.
Hintz (E.), siehe: Fresenius (R.).
Hirsch, Verb. d. Antipyrins mit Quecksilberchlorid 1128.
Hirsch (F.), Chininsäureester und dessen Überführung in p-Oxykynurin 800.
Hirschfeld (F.), Acetonurie 394.
Hirtz (H.), Einw. von Brom auf aromatische Jodverbb. 169.
Hjelt (E.), Verseifung d. alkylsubstituierten Malonsäureester 535. — Zwei stereoisomere Methylcarbocaprolaktonss. 535. — Verseifung einiger Ester dreibasischer SS. 536. — Geschwindigkeit d. Laktonbildung bei einigen SS. d. Zuckergruppe 536. — Alkylsubstituierte Valerolaktone 537.
Hjort (J.), Neue eiweifsverdauende Enzyme 390.
Hobohm (K.), siehe: Vorländer (D.).
Hochhaus (H.) u. Quincke (H.), Eisenresorption u. Ausscheidung im Darmkanal 107.
Hochstätter (C.) u. Söhne, Darst. abwaschbarer Tapeten 696*.
Hodgkinson (W. R.), Fluoren u. Acenaphten 179.
Höck (H.), Anw. v. Dr. Lahmann's vegetabiler Milch 903.
Högbom (A. G.), Krystallform des (1)-Parasulfophenyl-(3,5)-dimethylpyrazols 654.
Höhnel (M.), Metaplumbate 339.
Hölbling (V.), Fabrikation von Weins. 1068.
Hölken (E.) u. Co., Erzeugung v. Echttürkischrot u. Echttürkischrosa auf vegetabilischen Gespinnsten 408*.
Hönig (M.) u. Spitz (G.), Mafsanalytische Best. d. Bors. 802.
Hoepfner (C.), Darst. v. Legg. d. Chloride v. Schwermetallen aus gerösteten Erzen mittels schwefliger S. 616*.
Höpfner (L.), Elektrolytische Gewinnung poröser Metalle 912*.
Hofer (H.), Elektrolytische Vorlesungsexperimente 283.
Hofmeister (F.), Bildung d. Harnstoffes durch Oxydation 389.
Hofman (T. S.), siehe: Curtius (Th.).
Hofmann (K. A.), Nitroprussidnatrium 87. — Siehe: v. d. Heide (K.). — Siehe: Unger (O.).
Hogg (T. W.), Blasenstahl 269.
Hohenberg (C. F.), Darst. eines Anstrichs f. Metallgegenstände 696*.
Hoitsema (C.), Endpunkt d. Silbertitrierung 524. — Explosionen 987.
Holde (D.), Verseifbarkeit u. Verseifungszahl fl. Fette 142.
Holdefleifs (P.), Bedeutung d. verdauten Anteils d. Rohfaser für d. tierische Ernährung 499.
Holleman (A. F.), Oxalenmonoamidoxim und Hydroxyloxamid 625. — Fulminata 629. — Darst. des Phenylacetylens 629.
Holm (J. Ch.), Aufbewahrung d. Hefe in Saccharoselsg. 250.
Holman (S. W.), Lawrence (R. R.) u. Barr (L.), Schmelzpunkte v. Aluminium, Silber, Gold, Kupfer u. Platin 336.
Holst (A.), Wohnungen d. Arbeiterstandes in Christiania 592. — Käsevergiftungen 942.
Hood (J. J.) u. Salamon (A. G.), Darst. v. Alkalicyaniden 768*.
Hoogewerff (S.) u. Van Dorp (W. A.), Einw. d. Hypochlorite u. Hypobromite d. Alkk. auf d. Amide 587.
Hooker (S. C.), Lomatiol 785. — Konst. d. Lapachols u. seiner Derivv. 786.
Hopkins (A. J.), siehe Morse (H. N.).
Hoppenstedt, Kultur d. schweren Bodenarten 1045.
Horne (R. M.), Verzögernde Wirkung d. Calcium-, Strontium- u. Bariumsalze auf d. Blutgerinnung 498.

Hostmann (G.), Aromatische Thioketone 663.
Howard (B. J.), siehe: Higley (G. O.).
Howe (H. M.) u. Sauveur (A.), Das Härten d. Stahls 652.
Howe (W. T. H.), Existenz von zwei o-Phtalss. 80.
Hubert (A.), siehe: Pictet (A.).
Hudec (J.), Abscheidung d. Ammoniaks aus d. Dämpfen d. Säfte bei d. Verdampfstation d. Zuckerfabriken 1067.
Huguenin, siehe Durand (L.).
Hulin (L. P.), Darst. d. Säurecharakter besitzenden Peroxyde v. Schwermetallen u. d. Alkk., bezw. alkal. Erden 72*.
Hummel (J. J.), siehe: Perkin (A. G.).
Hummel (J. J.) u. Brown (R. B.), Katechin 371.
Husmann (A.), siehe Königs (W.).

Immendorff (H.), siehe: Tacke (B.).
Irsai (A.), Vas (B.) u Gara (G.), Einfl. d. Schilddrüsenfütterung auf d. Stoffwechsel Kropfkranker 849.
Istrati (C. J.), Nomenklatur der organ. Chemie 1090.

J., Analyse v. Strontianverbb. 512.
Jablonsky (J.), Pankreasdrüse 745.
Jackson (C. L.) u. Calvert (S.), Bromderivv. d. m-Phenylendiamins 242.
Jackson (C. L.) und Lamar (W. R.), Derivv. d. Trichlordinitrobenzole 969.
Jackson (D. H.), siehe: Dunstan (W. R.).
Jacobsen (E.), Darst. v. Nitriten 279*.
Jacobson (H.), siehe: Smorawski (St.).
Jacquemin (G.), Rationelle Denaturierung d. Alkohols 603.
Jaffé (B.) u. Darmstätter, Reinigung v. Saccharin 615*.
Jahn (E.), Assimilation des Stickstoffs 671.
Jahns (E.), Vork. v. Stachydrin in d. Blättern v. Citrus vulgaris 843.
Jakowkin (A. A.), Dissociation polyhalogener Metallverbb. in wss. Lsg. 228. — Gesetze d. aktiven Massen u. d. osmotischen Druckes 524.
v. Jaksch (R.), Uricacidämie d. Nephritiker 51.
Jandrier, siehe: Barlet.
Jannasch (P.), Trennungen d. Mangans v. Kupfer u. Zink 207. — Empfindliche Form der Quecksilberjodidrk. 210. — Überführung v. Sulfaten in Chloride 264. — Verh. d. Mineralien d. Andalusitgruppe gegen Aufschliefsungsmittel 265.
Jannasch (P.) u. Grosse (S.), Trennung d. Wismuts v. d. Metallen d. Kupfer- u. d. Eisengruppe 758.
Jannasch (P.) u. Heidenreich (O.), Aufschliefsung d. Silikate durch Bors. 264. — Best. d. Schwefels in unorgan. Sulfiden 715. — Trennung d. Quecksilbers von Arsen, Antimon u. Kupfer 716.
Jannasch (P.) u. Lehnert (H.), Best. d. Schwefels in unorgan. Sulfiden 201. — Quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lsg. durch Wasserstoffsuperoxyd 209. — Trennung d. Quecksilbers v. anderen Metallen 210.
Japp (F. R.) u. Lander (G. D.), Synthese v. Pentacarbonringen 171. 172. — Anhydracetonbenzil u. seine Homologen 171. — Kondensation von Benzil mit Acetandicarbons. 172. — Reduktion v. Desylenessigs. und Konst. von Zinin's Pyroamars. 173. — Acetessigester 354.
Japp (F. R.) u. Murray (T. S.), Synthese v. Pentacarbonringen 707.
Jaworowski (A.), Ein neues Reagens auf Alkaloide 321.
Jean, siehe: Alvarez.
Jean (F.), siehe: Bourot.
Jean (J.), Best. d. Kolanins 67.
Jeiteles (B.), β-Benzoylpikolins. und β-Phenylpyridylketon 784.
Jenkins, siehe: Johnson.
Jenkins (E. H.), Maiskulturen, 6 Jahre lang auf demselben Boden 947.
Jenks (R. L.), Hautpulverfilter 453.
Jensen (A. C.), Darst. v. Chloralacetophenonoxim 856*.
Jeremejeff (P.), Neuer Diamant von Katschkar 261. — Konkretionen v. Pyrit- u. Markasitkrystallen 261. — Pseudomorphosen einiger Kupferoxyde und Schwefelkupfererze 359. — Pseudomorphe Krystalle d. Leuchtenbergits 1128.
Jobbins (W. F.), siehe: Van Ruymbeke (J.).
Jodin (V.), Latentes Leben d. Samen 306.
Jörgensen (S. M.), Konst. d. Kobalt-, Chrom- u. Rhodiumbasen 1086.
Joffroy (A.) u. Serveaux (R.), Giftigkeit d. Furfurols 51.
Johnson und Jenkins, Wirksamkeit d. organischen Stickstoffs in Düngemitteln 447.
Johnston-Lavis (H. J.), Bildung gewisser Fluoride, Silikate, Oxyde etc. im Pipernoidtuff der Campagna 1129.
Jolly, Pellotin, ein neues Schlafmittel 393.
Jones (H. C.), Leitfähigkeit v. Lsgg. v. Acetylen in W. 462.
Jones (H. C.) u. Allen (Ch. R.), Leitfähigkeit v. Lsgg. d. Acetylens im W. 5. — Anw. v. Phenolphtaleïn zur Erläuterung der dissociierenden Einw. des W. 6.
Jones (L. C.), siehe: Browning (Ph. E.).
de Jong (J. H.), Nachw. d. Milchs. u. ihre klinische Bedeutung 806.

Jordis (E.), Zinkanalyse durch Elektrolyse 449.
Jorissen (A.) u. Hairs (E.), Prüfung d. Leberthrans 564.
Jorissen (W. P.), Vorgang bei Sauerstoffaufnahme durch Triäthylphosphin 421. — Langsame Oxydation von Triäthylphosphin, Propionaldehyd u. Benzaldehyd 964.
Jowett (H. A. D.), Atisin 740.
v. Jüptner (H.), Titerstellung v. Permanganat 562. — Sättigungsvermögen d. Eisens f. Kohlenstoff 653.
v. Jüptner (H.) u. Ahrens (F. B.), Einführung einheitlicher Analysenmethoden [911].

Kaeusche (C.), Krankheitserreger bei Fleischvergiftungen 941.
Kahlenberg (L.) u. Schreiner (O.), Bors. u. ihre Salze 882.
Kalle & Co., Darst. geschwefelter Basen, 223*. — Darst. von Trisazofarbstoffen 566*. — Darst. schwefelhaltiger Basen 614*. — Darst. v. echten Wollfarbstoffen 1015*. — Darst. v. Oxyanthrachinonen u. v. Sulfoss. derselben 1015*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus Formaldehyd und aromatischen Hydroxylaminen 1048*.
Kalmann (W.), Chem. Unters. v. Rohstoffen [718].
Kaltwasser (O.), Tetramethylen-1,3-dioxalyls. 867.
Kanthack (A. A.) u. Stephens (J. M. W.), Bereitung von Serumagaragar zur Erkennung d. Diphtherie 118.
Karlinki, Armeefilterfrage 185.
Karlowa (A.), siehe: Stutzer (A.).
Karsch (W.), Best. d. flüchtigen Fettss. 565.
Kasparek (Th.), Luftabschlufs flüssiger Nährböden 981.
Kassner (G.), Vermehrte Sauerstoffabsorption d. Blutes u. therapeutische Anw. d. Sauerstoffes 307. — Ferricyansalze und ihre Anw. als Oxydationsmittel 348. — Alkoh. Gärung der Wachholderbeeren 633. — Bleischeidung d. Melasse nach Kassner 763. — Entzuckerung zuckerhaltiger Fll. 1140.
Kast (H.) u. Rose (F.), Zus. des in Erdöllampen sich bildenden Gasgemisches 142. 220.
Kastengren (K. F.), Reinigung v. Melasse 1067.
Kastle (J. H.), Keiser (B. C.) u. Bradley (E.), Halogenderivv. d. Sulfonamide 249.
Kaufmann (L.), siehe: Hantzsch (A.).
Kaufmann (M.), Studium d. chem. Umsetzungen im Tierkörper 1122.
Kayser (E.), Fabrikation d. Gerstenweines 327.
Kayser (H.), Die Spektren d. Argons 335.
Kehrmann (F.), Umwandlung d. Phenosafranins u. d. Rosindulins in Azoniumverbb. 1108.
Kehrmann (F.) u. Bauer (E.), Einw. v. Schwefelnatrium auf 1,4-Nitrochlorbzl. 1080.
Kehrmann (F.) u. Bürgin (H.), Konst. d. Fluorindine 36. — Synthese d. Azosafranons 487. — Ein mit Diphenylfluorindindichlorhydrat isomeres Azoniumchlorid 487. — Synthese von Dioxazinderivv. 834.
Kehrmann (F.) u. Hertz (M.), Einfl. d. Substituenten auf d. Oximbildung d. Chinone 94.
Kehrmann (F.) u. Locher (E.), Azoniumverbb. aus β-Naphtochinonsulfos. u. Phenyl-o-phenylendiamin 840.
Keiser (B. C.), siehe: Kastle (J. H.).
Keiser (K.), Teerthioxen 1092.
Kellner (O.), Köhler (A.), Barnstein (F.), Zielstorff (W.), Hartung (L.) u. Lührig (H.), Unterss. über d. Stoff- und Energieumsatz volljähriger Ochsen bei Erhaltungsfutter 681.
Kellner (O.), Köhler (A.), Zielstorff (W.) u. Barnstein (F.), Verdaulichkeit d. entgifteten Ricinusmehles 682.
Kemp (J. F.), Gabbros v. d. Westküste d. Champlainsees 262. — Nickelmine zu Lancaster Gap. 555.
Kemp (J. F.) u. Marsters (V. F.), Trappgänge d. Gegend d. Champlainsees 557.
Kendall (J. A.), siehe Swan (J. W.).
Kern (S.), Cementierter Stahl 370. — — Cementstahl 370. — Gehalt an Phosphor u. Schwefel in Tiegelgufsstahl 763.
Kerr-Thomas (G.), Sammlung u. Anw. v. Kohlens. in Brauereien 140.
Kesselkaul (L.) u. v. Kostanecki (S.), Einw. d. Benzaldehyds auf Chloracetopyrogallol 485.
Ketel, siehe Van Ketel.
Kijelbasinski (W. H.), siehe Friedländer (P.).
Kiliani (H.), Milchsaft v. Antiaris toxicaria 591. — Digitoxin 790.
Kiliani (H.) u. Munkert, Nachw. d. Digitalisglucoside 133.
Kiliani (H.) u. Schäfer (J.), Quercit 418.
Kionka (H.), Ungiftiges Bleiweifs 185. — Giftwirkung d. schwefligen S. 902.
Kippenberger (C.), Quantitative Isolierung v. Alkaloiden 761. — Titrimetrische Wertbest. v. Alkaloidlsgg. 762.
Kipping (F. S.), Derivv. der Camphers. 247. — Siehe: Lapworth (A.).
Kirpal (A.), siehe: Goldschmiedt (G.).
Kissling (R.), Einheitliche Untersuchungsmethoden zur Wertbest. d. Erdölprodd.

220. — Entflammungspunkt v. Petroleum 909. — Gebrauch des einfachen Engler'schen Viskosimeters 953.
K lar (M.), Urea pura 714. — Nachw. d. Äthylalkohols 852. — Gehaltsbest. des Liquor Kalii arsenicosi 982.
Klebs (E.), Heilende u. immunisierende Substanzen aus Tuberkelbacillenkulturen 943.
v. Klecki (V.), Ein neuer Buttersäuregärungserreger 253.
Klein (A.), Ausscheidung v. Fibrin und fibrinartigen Gerinnseln 548.
Klie (J.), Wachstum v. Bact. typhi abdominalis u. Bact. coli commune 800.
Klinger (H.) u. Lonnes (C.), Diphenyldiphenylen- u. Tetraphenylenpinakolin 837. — Diphenyldiphenylen- u. Tetraphenylenäthylen 839. — Benzhydroläther u. Benzpinakolin 839.
Klobb (T.), Neue Derivv. d. Cyanessigester 17. — Neue Cyanss. 353. — Diphenacylcyanessigs. 782.
Klöcker (A.) u. Schiönning (H.), Experimentelle Unterss. über d. vermeintliche Umbildg. verschiedener Schimmelpilze in Saccharomyceten 110.
Klooz (O. T.), siehe: Mabery (Ch. F.).
Knight (W. C.) u. Slosson (E. E.). Petroleum v. Salt Creek 558.
Knobloch (J.), Einstellen der volumetrischen Lsgg. d. Arzneibuches 1131.
Knöpfer (G.), s.: Goldschmiedt (G.).
Knorr (L.), Tautomerie 1017. — Pyrazolreihe. Verh. d. Antipyrins gg. Halogenalkyle 1024.
Knorr (L.) u. Geuther (Th.), Reduktion d. Nitrosoantipyrins 1028.
Knorr (L.), Giese (M.) u. Labes (E.), 1,3,5-Trimethylpyrazols 1025.
Knorr (L.) u. Rabe (P.), Additionsprod. d. Antipyrins mit Benzoylchlorid 1027.
Knorr (L.) u. Schmidt (J.), Einw. von Ammoniak u. Phenylhydrazin auf β- u. γ-Dibenzoylbernsteinsäureester 1019. — Diacetbernsteinss. 1019.
Knorr (L.) u. Schröder, Jodäthylat d. 1,3,5-Trimethylpyrazol 1024.
Knorr (L.) u. Stolz (F.), 4-Amidoantipyrin 1029.
Knueppel (Ch. A.), Darst. v. Chinolin u. Chinolinderivv. 614*.
Köhler (A.), siehe: Kellner (O.).
Königs (W.), Husmann (A.) u. Bernhart, Umlagerung v. Cinchonin u. Cinchonidin 844.
Königs (W.) u. Wolff (F.), Reduktionsprodd. d. Cinchomerons. u. Apophyllens. 844.
Königshöfer, Scopolamin und Atroscin 433.
Koeppe (H.), Bedeutung der Salze als Nahrungsmittel 937.
Körner u. Menozzi (A.), Einw. von Dimethylamin auf d. Diäthylester d. Fumars. und Maleïns. 537.
Körner (M.), Acidum agaricinium 944.
Köthner, Telephonanalyse 361.
Kohlmann (B.), Reinigung v. Sielwässern mit Kalk 503.
Kohn (Ch. A.), App. zur Best. d. Kohlensäureanhydrids 199.
Kolb (A.), Derivv. d. Phenylacetons 39.
Koldewey (A.), Physiolog. Wirkg. des Kupfers 1041.
Kolk, s.: Schroeder van der Kolk.
Kolle (W.), siehe: Pfeiffer (R.).
Koller (P.), siehe: Hinsberg (O).
Kollo (W.), Haltbarkeit d. Solutio arsenicalis Fowleri 396.
Komers (K.), Unters. v. Ackererden 1130.
Komppa (G.), Synthetische Darst. der Camphorons. und ihrer Abkömmlinge 380.
de Koninck (L. L.), Neue Gasbürette 200. — Graduierung gasometrischer App. 314. — Prioritätsreklamationen 930. — Best. des Schwefels in Erzen 1133.
de Koninck (L. L.) und Prost (E.), Titrimetrische Zinkbestim. nach Ferrocyankalium 599. 851.
de Koningh (K.), Best. v. W. in Superphosphaten 205. — Bestim. von festen Stoffen in Bouillon 454. — Bestim. von Dextrose in Zucker 641.
Konowalow (D.), Amalgam des Aluminiums 338.
Konowalow (M.), Wrkg. v. SS. auf Salze d. Nitroverbb. 830. — Nitrierende Wrkg. d. Salpeters. auf gesättigten Charakter besitzende Kohlenwasserstoffe u. deren Derivv. 830.
Kornacher (F.), Diesel und Weise, Schnellgerbverfahren 568*.
Kornauth (K.), Verh. pathogener Bakterien in lebenden Pflanzengeweben 440.
Kortright (F. L.), Elektrol. Dissociation einiger Säuren 4.
Kossel (A.), Die basischen Stoffe d. Zellkerns 102. 385. — Bildung v. Thymin u. Fischsperma 386. — Nucleïne 1110.
Kossel (A.) u. Neumann (A.), Nucleïns. und Thymins. 46.
Kossel (N.), Diphtheriegift 545.
v. Kostanecki (S.), s.: Kesselkaul (L.).
v. Kostanecki (S.) und Podrajansky (L.), Einw. des Furols auf Acetophenon 871.
v. Kostanecki (S.) u. Rossbach (G.), Einw. v. Benzaldehyd auf Acetophenon 155. — Einw. v. Benzaldehyd auf Methyl-p-tolylketon 871
v. Kostanecki (S.) u. Schneider (M.), Äther einiger ungesättigter Oxyketone 486.

v. Kostanecki (S.) und Tambor (J.), Einw. v. Alkalien auf Benzalacetophenon u. Benzaldiacetophenon 155.
v. Kraatz (R.) Krystallform einiger organ. Verbb. 659.
Kraft (F.), Extractum Filicis 400. — Theorie d. kolloidalen Lsgg. 7. — Dehydroundecylens. 865.
Krafft (F.) u. Strutz (A.), Verh. seifenähnlicher Substanzen gg. W. 16.
Krafft (F.) und Weilandt (H.), Siedetemperaturen beim Vakuum der Kathodenlichtes 8. — Sublimationstemperaturen beim Vakuum d. Kathodenlichtes 858.
Kramers (J. G.), Best. von Chininsalzen durch Nitroprussidnatrium 602.
Krapiwin (S.), siehe: Zelinsky (N.).
Kratschmer (F.), Verfälschung v. Prefshefe 192.
Kratz (H.), siehe: Wohltmann (F.).
Kraus (E.), siehe: Bamberger (E.).
Kraut (K.), Kohlensaures Zinkoxyd 863.
Kreider (D. A.) u. Breckenridge (J. E.), Trennung u. Nachw. von Kalium u. Natrium 928.
Kremel (A.), Aloë 365. — Haltbarkeit d. Solutio arsenicalis Fowleri 397.
Kremers (E.) und Schreiner (O. S.), Best. v. Cyanwasserstoffsäure in Bittermandelöl 928.
Krickmeyer (R.), Isomorphismus der Alkalisalze 993.
Kromer (N.), Veränderungen d. Blutfarbstoffes 383. — Ein in Adonis aestivalis L. enthaltenes Glykosid 590. — Bestandteile d. Samen v. Pharbitis Nil L. 631.
Kromschröder (G.), Synthese d. 3(n)-o-Amidophenyldihydrochinazolins 1059. — Siehe: Paal (C.).
Krüger (M.), Einrichtung elektrochem. Laboratorien 329. 459. 763.
Krüger (Th. R.), Abspaltung v. Kohlens. aus Phosphorfleischs. durch Hydrolyse 47.
Kubierschky, Deutsche Kaliindustrie 603.
Kühn (M.), Best. des spez. Gew. in geronnener Milch 812.
Künnmann (O.) u. Hilger (A.), Chemie d. Honigs 476.
Küster (F. W.), Löslichkeitsverhältnisse d. Bariumsulfats 337. — Volumetrische Best. v. Alkalicarbonaten 1130.
Kulisch, Abhängigkeit d. Glycerinbildg. v. d. Gärungsbedingungen 604.
Kulisch (P.), Neuere Erfahrungen über die Anw. der Kohlens. in d. Kellerwirtschaft 273.
Kulisch (V.), Lophin u. Glyoxaline 290.
Kumpf (G.), Trennung des Kresols und Guajakols v. d. im Kreosot enthaltenen einatomigen Phenolen 1016*.
Kundsen (P.), Konst. des Pilocarpins 708.
Kuntze (L.), Best. d. Salpeterstickstoffs in Ackererden 1133.
Kuny (B.), Darst. farbiger Photographien 567*.
Kunz-Krause (H.), Vork. und Nachweis flüchtiger Eisen-, bezw. Manganverbb. in Schwefelwasserstoff 650. — Konstitutionserschliefsung d. Emetins 894.
Kurnakow (N.) u. Müller (A. A.), Krystallform von Thiocarbamidmetallsalzen 659.
Kurzwig, Fettbest. d. Milch 1135.
Kutscher, Darmfäulnis nach Verfütterung v. Fleisch tuberkulöser Rinder 675.
Kwiatuowski, Kobaltcarbonat als Reagens auf freie Salzs. im Magensaft 61.

Labes (E.), siehe: Knorr (L.).
Labicque (L.), Rubigin 547.
Lachaud (M.), Unters. d. Absorption 229. — Absorption durch Basen 913. — Absorptionseigenschaften d. Ackererde 913. — Unters. d. Absorption 913.
Lachman (A.), Pentaäthylstickstoff 24. — Konst. d. Säureamide 480.
Lachowicz (B.), Kondensation d. Benzaldehyds mit Acetessigester 730.
Lacroix (A.), Seltene Mineralien des Gletschers v. la Meije 313.
Lafar (F.), Säuerung des Hefegutes der Brennereien 140.
Lam (A.), Fälschungen in Holland 194.
Lamar (W. R.), siehe: Jackson (C. L.).
Lamberti-Zanardi (M.), Einwirkung v. Chlor auf Benzoylnitrocarbazol 167. — Siehe: Mazzara (G.).
Lander (G. D.), siehe: Japp (F. R.).
Landolt (H.), Verh. zirkularpolarisierender Krystalle im gepulverten Zustande 987.
Lane (N. J.), Best. d. Schwefels. 684.
Langbein (H.), Unters. d. Handelssaccharine 690.
Lapworth (A.) und Kipping (F. S.), Derivv. v. Camphensulfonss. 707.
Laquer (B.), Alloxurkörperbest. 1065.
Larsson (A.), Niob 234.
Lasne (H.), Die natürl. und industriellen Phosphate 597.
Laspeyres (H.), Scheidung v. Mineralien mittels schwerer Lsgg. 817. — Luftdichter Verschlufs der Mineralien in Schausammlungen 818. — Calcistrontit 950.
Lassar-Cohn, Bildung d. Cholalsäureesters 384.
Lattraye (E.), siehe: Miquel (P.).
Laube (G.), Zinnober v. Schönbach bei Eger 752.
Laulanié (F.), siehe: Chauveau (A.).
La Valle (G.), Krystallform des Tetrabromimidophenolphtaleïns 284. — Krystallform d. Campherylhydroxylamins 285.

Law (R.), Hilfsprobierwage 226.
Lawrence (R. R.), s.: Holman (S. W.).
Lea (M. C.), Farbenbeziehungen v. Atomen, Ionen und Molekülen 282. — Numerische Beziehungen zwischen d. Atomgewichten d. Elemente 332.
Lebbin, Nachw. v. Formaldehyd 930.
Leben (J. A.), Phenylcumalin 422.
Lecco (M. T.), Vork. v. Jod im W. 314.
Leeds (A. R.), Normalprismen f. Wasseranalyse 200. — Bakterien in Milchzucker 709.
Leent, siehe: Van Leent.
Lefèvre (J.), Glycerin 142.
Lefêvre (L.), Induline u. Safranine 161. — Rkk. d. m-Dimethylaminophenols 484.
Lehmann (K. B.), Kupfergehalt v. Pflanzen u. Tieren 670.
Lehners, siehe: Rump.
Lehnert (H.), siehe: Jannasch (P.).
Leichmann (G.), Bei der Bereitung der Kunsthefe auftretende spontane Milchsäuregärung 254.
Leidié (E.), Eiweifskörper der eiterigen Urine 748.
Lembke (W.), Bakterienflora d. Darmes 635.
Lemoine (G. H.), siehe: Vaillard (L.).
Lemoult (P.), Thermische Unterss. über d. Cyanamid 994.
Lenk (H.), Krystallform d. γ-Methyläthylbromparakons. 656.
Leonard, Probieren goldhaltigen Erzes u. Sandes durch Amalgamation u. mit d. Lötrohre 65.
Leonard (N.), Hehner's Formaldehydnachweis 267.
Leonardi (G.), siehe: Oddo (G.).
Leonhardt (A.) & Co., siehe: Farbwerk Mühlheim.
v. Lepel (V.), siehe: Stoermer (R.).
Lepierre (C.), Konst. d. Analcims 58.
Leppla (A.), Die oberpermischen eruptiven Ergufsgesteine 556.
Lévêque (C.), Fälschungen in Frankreich 194.
Levinstein (L.) & Co., Darst. eines Azofarbstoffes aus β-Naphtylamindisulfos. 1015*.
Levy (L.) u. Wolffenstein (R.), Stereoisomere Copellidine 495.
Lewin (L.), Forensische Strychninunters. 138.
Leybold (W.), Wiederbelebung v. Reinigungsmasse 610.
Lichty (D. M.), Esterifikation v. halogensubstituierten Essigss. 470.
Liebenow (C.), Theorie d. Bleiakkumulatoren 409.
Liebermann (C.), Tautomerie d. Aldehydss. 828. — Herrn Michael zur Erwiderung 836. — Derivv. d. Isonarkotins 842.
Liebermann (C.) und Cybulski (G.), Cuskhygrin 843.
Liebrecht (A.) u. Röhmann (F.), Darst. fester Silberverbb., deren wss. Lsgg. weder durch Eiweifs, noch durch Kochsalz gefällt werden 1070*.
Liesegang (R. E.), Brenzkatechin zur Entwicklung des Aristopapieres 219. — Eigenschaften v. Gallerten 524. — Chemische Fernwirkg. 884.
Lifschütz (J.), Wollfettanalyse 136. — Siehe: Darmstädter (L.).
Linck (G.), Beziehungen zwischen d. geometrischen Konstanten eines Krystalls u. d. Molekulargew. seiner Substanz 358.
Lindet (L.), Unterscheidung u. Trennung d. wichtigsten Pflanzenss. 132.
Lindner (P.), Fruchtätherbildung durch Hefen in Grünmalz u. in Würzen 273. — Sporen- u. Glykogenbildung einiger Hefen auf Würzgelatine 938.
Lindsey (J. B.), Wert von Lederabfällen 443.
Linebarger (C. E.), Dielektrizitätskonstanten v. Flüssigkeitsgemischen 228. — Spez. Gewichte v. Gemischen normaler Fll. 229. — Best. d. Molekulargröfse v. Fll. mittels ihrer Oberflächenspannung 230. — Siehe: Delafontaine.
Ling (A. R.), Best. d. diastatischen Kraft d. Malzes 642.
Lintner (C. J.), Unterss. auf d. Gebiete d. Bierbrauerei 141. — Einw. v. Alkaloiden auf d. Phenylosazone v. Di- und Polysacchariden 891.
Lintner jun., Empirie u. Wissenschaft im Brauwesen 326. 370.
Lintock (J. M.), Herstellung eines talg- u. zinkoxydhaltigen Anstrichs 1144*.
Liversidge (A.), Ursprung des moosförmigen Goldes 256. — Boleït u. Nantokit v. Broken Hill 261. — Mineralvork. v. Neu-Süd-Wales 753.
Locher (E.), siehe: Kehrmann (F.).
Lodin, Entwicklung brennbarer Gase in Metallgruben 324.
Löb (W.), Neue Arbeitsmethoden d. org. Chemie 77. — Elektrolyse d. Benzoës. 423. — Bedeutung d. Elektrochemie für d. organ. Chemie 521. — Elektrolytische Reduktion d. Nitrobenzols in salzsaurer Fl. 537. — Elektrolyse u. Elektrosynthese organ. Verbb. [611].
Löffler (F.), Oesten (G.) u. Sendtner (R.), Wasserversorgung, Wasserunters. u. Wasserbeurteilung [692].
Loevy (J.), Goldextraktion mit Cyankalium 325.
Loew (O.), Miso u. Natto, Käse aus vegetabilischem Eiweifs d. Japaner 186.
Loewenherz (R.), Einfl. d. Zusatzes v. Äthylalkohol auf d. elektrolytische Dissociation d. W. 522.

Loewi (O.), Quantitative Wrkg. v. Blaus., Arsen u. Phosphor auf d. isolierte Froschherz 1040.
Loges, Einw. einiger Pflanzenss. auf unl. Phosphate bei Ggw. v. Nitraten 443.
Lohnstein (Th.), Neue Gewichtsaräometer 457. — Substitutionswage 769.
Lohse (O.), Kombination v. Benzophenonchlorid mit Benzol u. Toluol 429.
Lo Monaco (D.), Physiologische Wirkg. einiger Derivv. d. Santonins 50. 309. — Physiologische Wrkg. d. vier santonigen Säuren 309.
Long (J. H.), Inversion v. Zucker durch Salze 660.
Longi (A.), Einw. v. Chroms. auf unterschweflige S. 886.
Longi (A.) u. Bonavia (L.), Volumetr. Best. d. Bleies 210.
Longshaw (W.), Konst. d. Mol. 1077.
Lonnes (C.), siehe: Klinger (H.). — Siehe: Richarz (F.).
Lord (N. W.), Best. der Neutralität der Ammoniumcitratlsg. 62.
Lorenz (R.), Elektrolytische Zersetzungsspannung v. geschmolzenem Zinkchlorid 329. — Zwillingselemente 698. – Darst. der Metallhydroxyde auf elektrochem. Wege 723. — Darst. v. Kaliumpermanganat auf elektrochem. Wege 724. — Darst. v. Kaliumpyrochromat auf elektrochem. Wege 724.
de Lorenzo (G.), Pahochoelava 1129.
Lossen (W.), Hydroxylaminderivv. 654.
Lossen (W.) und Riebensahm (W.), Zweifach gebromte Bernsteinss. 957.
Lottermoser (A.), Einw. v. Natrium auf aromatische Nitrile 1054.
Love (E. G.), Einfl. d. Kompression von Leuchtgasen auf seine Leuchtkraft 277.
Loveland u. Watson, Anzahl der Bakterien in Milch u. Butter 506.
Lovén (J. M.), Die Temperaturkoeffizienten d. elektromotorischen Kräfte einiger galvanischer Kombinationen aus Silbersalzen 617. — Theorie der Flüssigkeitsketten 882. — Trithiodilaktyls. 956. — Phenäthylamin 1107.
Loviton, Apparat zur Best. der Dichte 954.
Löwy (R.), siehe: Friedländer (P.).
Low (A. H.), Kupferprobe nach d. Jodidmethode 64.
Lucchesi (A.), siehe: Antony (M.).
Luchmann (A.), Halogenisierte Amine d. Fettreihe 152.
Ludwig (E.), Unters. des Säuerlings in Seifersdorf 950. — Konstantinquelle in Gleichenberg 950.
Ludwig (E.) und Smita (A.), Chemische Unters. d. Eisensäuerlings der Falkenhayn-Quelle in Dorna-Watra 754.
Ludwig (E.) u. v. Zeyneck (R.), Säuerling v. Pojana negri 57. — Therme von Comano 57.
Lübbert (A.), Giftwrkg. peptonisierender Bakterien d. Milch 47. — Enteisenungsmethode für Röhrenbrunnen 594.
Luedecke (O.), Krystallform d. Pulvins. 656.
Lüdtke (F.), Destilliertes W. 940.
Lührig (H.), siehe: Kellner (O.).
Lüpke (R.), Grundzüge d. Elektrochemie [404].
Lüthje (H.), Bleigicht 52.
Lunge (G.), Ausfällung v. Bariumsulfat mittels Chlorbarium 596. — Erklärung 608. — Handbuch d. Sodaindustrie [611]. — Elektrolyse von Chloriden 763. — Siehe: Bänziger (E.).

Mabery (Ch. F.), s.: Robinson (A. E.).
Mabery (Ch. F.) u. Klooz (O. T.), Zus. amerikan. Kaoline 1062.
Mac Cay (L. W.), Sulfoxyarsenate 774.
Mac Culloch (N.), Darst. v. roter Eisenoxydfarbe 695*.
Mac Farland (B. W.), siehe: Wheeler (H. L.).
Mac Farland (J.), Bereitung v. Tetanustoxinen 118.
Mac Gill (A.), Benutzung der Westphalwage 225.
Mac Ilhiney (P. C.), Der Cassel-Hinman-Gold- u. Bromprozefs 139. — Einw. v. Eisenchlorid auf metallisches Gold 917.
Mac Intosh (D.), Berechnung der Leitfähigkeit v. Gemischen v. Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion 74.
Mackenzie (J. E.), Dimethyoxydiphenylmethan 246.
Maclaurin (J. S.), Doppelsulfide v. Gold u. anderen Metallen 653. — Die relativen Gewichte der aus Legierungen v. Gold u. Silber aufgelösten Metalle 653.
Mac Leod (H.), Entbindung von Chlor während d. Erhitzung eines Gemisches v. Kaliumchlorat mit MnO_2 529.
Mac Lintock, siehe: Lintock.
Mactear (J.), Extraktion v. Edelmetallen 375*.
Magnanini (G.), Färbung d. Ionen 620.
Magnier de la Source (L.), Best. der freien Weins. im Wein 565.
Maiden (J. H.) u. Smith (H. G.), Endesmin u. Aromadendrin 122.
Main (R.) und Donald (W.), Darst. von Chlor u. Alkalien 456*.
Majert (W.), Darst. von Brenzkatechinmonoacets. 613*. 816*. 911*.
Makin (C. J. S.), siehe: Fresenius (H.).
Mangin (L.), Vegetation in verdorbener Luft 1120.
Marchetti (G.), siehe: Coronedi (G.).

Marchlewski (L.), siehe: Schunck (E.).
Marcuse (G.), Nährwert d. Caseïns 673.
Marfori (P.), Veränderungen einiger SS. d. Oxalsäurereihe durch d. Organismus 106.
Margot (Ch.), Verkupferung des Aluminiums 139.
Marischler (J.), Wrkg. der an Aldehyd gebundenen schwefligen S. im Weine 548.
Marpmann, Mikroskopischer Nachw. gefärbter Wurst 1136.
Marquart (L. C.), s.: Eichengrün (A.).
Marshall (A.), Krystallform d. Dibromhydrindons 777.
Marshall (B. M. C.), Drehung d. Asparagins. 587.
Marshall (D.), Verdampfungswärme der Ameisens. 281.
Marsters (V. F.), siehe: Kemp (J. F.).
Martin, Das Imprägnieren von Grubenhölzern 1067.
Martinotti (F.) u. Ferrari (A.), Best. d. l. Phosphorsäureanhydrids 362.
Marx (E.), Neue Laboratoriumsapp. 770.
Maschke (L.), Gerbstoffbest. 935.
Massol (G.), Magnesiummalonat 915. — Zinkmalonat 915. — Bildungswärme d. Zinkoxydhydrats 915.
Masson (L.) u. Reychler (A.), Menthen u. tertiäres Menthol 494.
Masson (O.), Stellung d. Wasserstoffs im periodischen System 336.
Mathews (J. A.), Phtalimid 665.
Matteucci (R. V.), Der Vesuv und sein letzter Ausbruch 1891—94 55.
Matthaiopoulos (G.), s.: Scholl (R.).
Maul (R.), siehe: Stutzer (A.).
Mauthner (J.) u. Suida (W.), Cholesterin 895.
Mayençon, Elektrolytische Silikatunters. 925.
Mayer (A.), Verunreinigungen d. Kainits durch Chloride 679.
Mayrhofer (J.), Best. d. Stärke in Fleischwaren 70. — Kaffeeröstung mit Anw. v. Zucker 1043.
Mazzara (G.) und Lamberti-Zanardi (M.), Einw. v. Sulfurylchlorid auf Carbazol 898.
v. Merten (A.), Nachw. v. Uran in toxikologischen Fällen 929.
Meldola (R.), Mononitroguajakol 350.
Meldola (R.), Woolcott (G. H.) und Wray (E.), Phenolderivv. 777.
Melzer (H.), siehe: Beckmann (E.).
Mendel (L. B.), Paralyt. Darmsaft 103.
Menozzi (A.), siehe: Körner.
Merck (E.), Darst. v. Brom- u. Jodhämol 224*. — Darst. von Kupferhämol 279*. — Darst. v. Quecksilberhämol 279*. — Darst. einer Verb. aus Aloïn u. Formaldehyd 279*. — Darst. eines Wismutsalzes d. Kondensationsprod. aus Galluss. und Formaldehyd 615*. — Darst. eines Kondensationsprod. aus Tannin mit Formaldehyd 1016*.
Merling (G.), Eucaïn 709.
Merrill (G.), Meteorit v. Hamblen County 754.
Meslans u. Girardet (F.), Säurefluoride 288.
Metcalf (W. V.), siehe: Hantzsch (A.).
Metschnikoff (E.), Roux (E.) und Taurelli-Salimbeni, Toxine u. Antitoxin d. Cholera 119.
Metzner (R.), Darst. d. Selens. 572.
v. Meyer (E.), p-Toluolsulfins. 797.
Meyer (H.), Anemonin 303. — Siehe: Herzig (J.).
Meyer (R.), Jahrbuch d. Chemie [612].
Meyer (V.), Diacetylmesitylen 93. — Chemie der Esterbildg. 156. — Gesetzmäfsigkeiten bei d. Substitution aromat. Verbb. 827.
Meyer (V.) u. Patterson (T. S.), Jodoso- u. Jodoxybenzaldehyde 732.
Meyer (V.) u. Pavia (G.), Eine weitere Gesetzmäfsigkeit bei di-ortho-substituierten Carbonylverbb. 1089.
Meyer (V.) u. Pemsel (W.), Zers. d. Dijodacetylens 79.
Meyer (V.) u. v. Recklinghausen (M.), Langsame Oxydation v. Wasserstoff u. Kohlenoxyd 1081.
Meyer (V.) und Wöhler (R.), α-Durolcarbonss. 1089.
Michael (A.), Additionsvorgänge bei den Natriumderivv. v. Formyl- u. Acetessigestern u. Nitroäthanen 344. — Einw. v. Äthyljodid und Zink auf $\Delta^{\alpha\beta}$-Fettester 417. — Erwiderung 836.
Michael (A.) u. Bucher (J. E.), Konst. d. Oxalessigs. 348.
Michaelis (A.), Chlorphosphine der aromatischen Reihe u. ihre Derivv. 1116.
Michaelis (H.), siehe: Cohnstein (W.).
Michel (E.), siehe: Haller.
Michel (L.), Künstl. Darst. v. Powellit 312.
Micko (K.), α-Acetacetylpyridyl 734.
Mischer (F.) und Schmiedeberg (O.), Lachsmilch 101.
v. Miller (W.) und Plöchl (J.), Stereochemie d. Stickstoffverbb. 158. — Anilverbb. u. neue Isomere derselben 424.
Mills (E. J.), Darst. v. l. Leim 456*.
Mills (W.), Darst. von Eisenoxydul aus Eisenoxyd oder Eisenoxyduloxyd 72*.
Minguin (J.), Krystallographische Eigenschaften d. Benzyliden-, Methyl- und Äthylsalicyliden- u. Anisalcamphers 381. — Krystallographische Eigenschaften einiger aromatischer Alkylcampher 590. — Siehe: Haller (A.).
Minguin und Wohlgemuth, Krystallform einiger Campherderivv. 342.
Minovici (S. S.), Aromatische Oxazole u. Imidazole 872.

Minunni (G.) und Vassallo (D.), Umwandlung d. α-Aldoxime in Nitrile 38.
Miolati (A.), Gemischte Platinhaloïde 887.
Miolati (A.) und Rossi (G.), Fluoride, Fluor- u. Fluoroxysalze d. Kobaltammoniakverbb. 886. 1088.
Miquel (P.) und Lattraye (E.), Widerstandsfähigkeit v. Bakteriensporen 109.
Mirat (S. B.), Meteorsteine v. Madrid 263.
Mitchell, siehe: Billings.
Mitchell (C. A.), Zus. d. Menschenfettes 498. — Siehe: Sykes (W. J.).
Mitscherlich (A.), Darst. v. Klebstoffen aus Hornsubstanzen mittels Sulfitzellstoffablaugen 568*.
Mittelstädt (O.), Funktion des Kalis bei dem Assimilationsvorgange im Pflanzenorganismus 632.
Mjoën (J. A.), Wertbest. v. Secale cornutum 126. — Das in Secale cornutum enthaltene fette Öl 136.
Modica (O.), Pharmakologische Unterss. über Hydramide 310.
Moerk (F. X.), Farbenrkk. mit einigen synthetischen Heilmitteln 600.
Möslinger (W.), Extraktbest. im Wein 809. — Maltonweine 906.
Mohl (E.), siehe: Claus (A.).
Mohr (L.), siehe: Paal (C.).
Moissan (H.), Darst. u. Eigenschaften d. Urans 13. — Vanadiumcarbid 233. — Darst. v. Legierungen 234. — Bildung gasförmiger u. fl. Kohlenwasserstoffe bei Einw. v. W. auf Metallcarbide 342. — Wolfram 416. — Löslichkeit v. Kohlenstoff in Rhodium, Iridium u. Palladium 416. — Die verschiedenen Varietäten d. Kohlenstoffes 466. — Künstl. Darst. v. Diamant 527. — Metallcarbide 528. — Lanthancarbid 530. — Unters. d schwarzen Diamanten 574. — Neue Verss. zur Darst. d. Diamants 623. — Verflüchtigung einiger schwer schmelzbarer Körper 702. — Diamantsand v. Brasilien 702. — Verbb. des Siliciums 1080. — Darst. d. Siliciums im elektrischen Ofen 1081. — Metallcarbide 1082. — Unters. über Aluminium 1084.
Moisan (H.) u. Moureu (Ch.), Einw. v. Acetylen auf Eisen, Nickel u. Kobalt 78.
Moldauer (D.), Zwei isomere Nitrosophloroglucindiäthyläther 729.
Molisch (H.), Ernährung d. Algen 496.
Monaco, siehe: Lo Monaco.
Montemartini (C.), Dimethyl-2-3-pentandis. (α-β-Dimethylglutars. 823.) — Synthesen in d. Adipinsäurereihe 888. — Anhydrid d. α-Methyladipins. u. 2-Methylpentamethylenketon 1091. — Siehe: Brugnatelli (L.).
Moor (C. G.), siehe: Pearmain (T. H.).
Moreau, siehe: Cazeneuve (P.).
Moreigne (H.), Raphanol 302.
Morgan (W. C.), siehe: Gooch (F. A.).
Moritz (J.), Reblaus 198. — Weinstatistik für 1894 908.
Morley (E. W.), Die Dichten v. Sauerstoff u. Wasserstoff 145. 525. 621.
Moro (N. V.), Bildungsgeschwindigkeit d. Alkalixanthogenate 332.
Morse (H. N.), Hopkins (A. J.) u. Walker (M. S.), Reduktion v. Übermangans. durch Mangansuperoxyd 12.
Mosse (M.), Zuckerbildende Funktion d. Leber 309.
Moulin (L.), Asparagin 132.
Mouren (Ch.), Zwei Isomere d. Anethols 378. — Einw. v. Bromwasserstoff auf Eugenol 781. — Siehe: Moissan (H.).
Mourlot (A.), Einw. einer hohen Temperatur auf einige Sulfide 414.
Mozdzynski (G.), Acetaldehyd u. as-m-Xylidin 159.
Muckenfufs (A. M.), siehe: Remsen (J.).
Mühle (K.), siehe: Glaser (F.).
Mühlmann (M.), Physiologie d. Nebenniere 849.
Müller, Alkalimetaarsenite u. -metaborate 335.
Müller (A. A.), siehe: Kurnakow (N.).
Müller (R.), siehe: Beckmann (E.).
Müller (W.) u. Friedländer (J.), Krystallform d. Rechtsconiingoldchlorids 659.
Müller-Thurgau, Düngungsverss. bei Topfpflanzen 947. — Einfl. d. Stickstoffes auf die Wurzelbildg. 948. — Thätigkeit pilzkranker Blätter 948.
Münstermann (Ch.), Kreolin 126.
Mugdan (M.), Argon u. Helium [1014].
Mulder (E.), Derivv. d. Wein- u. Parabrenztraubens. 345. — Störender Einfl. d. schwefligen Säure in d. Gasflamme auf d. Best. einiger Verbb. 363.
Mulder (E.) u. Heringa (J.), Ein Peroxynitrat d. Silbers 14. 340.
Mundorff (O.), Glycerinphosphate 125.
Munk (J.), Muskelarbeit u. Eiweifszerfall 391.
Munkert, siehe: Kiliani (H.).
Murray (T. S.), siehe: Japp (F. R.).
Musset (F.), Konst. d. Jodstärke 661. — Einw. d. Chloroforms auf Stärke 703.
Muthmann (W.) u. Clever (A.), Verbb. d. Phosphors mit d. Selen 1079.
Mylius (F.), Foerster (F.) u. Schoene, G., Stahl 860.
Mylius (F.) u. Funk (R.), Korrosionserscheinungen an Zinkplatten 1086 — Elektrolytische Reinigung d. Kadmiums 1088.

Nâg (M. Ch.), Neue Kobalt- u. Nickelsalze 863.
Nägeli (W.), Sterilisierung u. Konservierung v. Nahrungsmitteln 1070*.

hke (A.), siehe: Pöhl (A.).
esen (F.), Verkupferung d. Aluminiums 140.
f (J. U.), Einw. v. Acylchloriden auf d. alze d. Nitroparaffine 15.
gri (G. B.), Krystallform d. Granalinjodomethylats 284. — Krystallographische Unters. einiger organ. Substanzen 285. — Krystallform d. Guanzols 285. — Krystallform d. Benzophlorolucintrimethyläthers 285. — Krystallorm d. Dihydrotrimethylchinolinjodydrats 285. — Krystallform d. α-Propylpyridinchloroplatinats 286.
Nencki (L.), Pharmakodynamische Vrkg. chem. Verbb. 392.
rnst (W.). Die Ziele d. physikalischen Chemie [643].
ubauer (H.), Best. d. Magnesiumoxyds ls Magnesiumpyrophosphat 449.
Neufville (R.), siehe: Arzruni (A.).
umann (A.), siehe: Kossel (A.).
umann (B.), Elektrolytische Bleibest. 4. — Elektrolyse als Hilfsmittel in d. nalytischen Chemie [612]. — Die Grenzen l. Empfindlichkeit verschiedener Rkk. uf Metalle 923.
wth (G. S.), Verss. mit Ozon 701.
cholls (A.), siehe: Tilden (W. A.).
cholson (H. H.) u. Avery (S.), Elektrolytische Best. v. Eisen, Nickel und Zink 450.
colle, Bereitung d. Diphtherietoxins 438.
ementowski (S.), Oxydationsvorgänge in d. Chinazolinreihe 181.
etzki (R.), Konst. d. Safranine 170. — Darst. v. m-Nitranilinsulfos. u. ihren Homologon 223*.
ietzki (R) u. Helbach (G.), Einw. v. Alkalisulfit auf m-Dinitrobenzol 1093.
ikiforoff (A.), Zerlegen d. fl. Kohlenwasserstoffe zwecks Benzolgewinnung 221*.
obbe (F.) u. Hiltner (L.), Anpassungsfähigkeit d. Knöllchenbakterien ungleichen Ursprungs an verschiedene Leguminosengattungen 671.
ordenskjöld (A. E.), Fluorgehalt d. Apophyllits 259.
ordenskjöld (G.), Krystalle v. Kentrolith u. Melanotekit 259.
orris (J. F.) u. Fay (H.), Jodometrische Best. der selenigen Säure und Selens. 1007.
oyes (A. A.), Gesetz d. Geschwindigkeit d. Rk. zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür 990.
oyes (A. A.) u. Hapgood (C. W.), Nitrate d. Diphenyljodoniums u. Thalliums 1083.
oyes (W. A.), Camphers. 974.
uttall (G. H. F.) u. Thierfelder (H.), Tierisches Leben ohne Bakterien im Verdauungskanal 50. — Bakterienfreie Tiere 390.
Nyholm (E. T.), siehe: Ramsay (W.).

Oberrreit (E.), Bromwasserstoffaddition an Diallylessigs. u. Diallylaceton 821. — Darst. d. Diallyläthylalkohols 821.
Ochsenius (K.), Entstehung d. Erdöls 57. — Steinölbildg. 313.
Oddo (G.), Hydraulische Cemente 139. — Schmelzen im elektrischen Ofen 228.
Oddo (G.) u. Leonardi (G.), Mononitril d. Camphers. 354.
Oehler (K.), Darst. v. korinth- u. bordeauxroten Trisazofarbstoffen 567*. — Darst. eines gelben Farbstoffes aus Toluylendiaminsulfos. 695*.
Oertl (A.), Kaffeefälschung 507.
Oesten (G.), siehe: Löffler (F.).
Oettel (F.), Entwicklung d. elektrochem. Industrie [1014].
v. Oettingen (A. J.), siehe: Feddersen (B. W.).
Offene Handelgesellschaft in Firma H. & W. Pataky, Gewinnung v. Ammoniak u. Alkalicarbonat aus Abfalllaugen 279*.
Ohlmüller, Erweiterung der Stettiner Wasserversorgung 900.
Olszewski (K.), Ein Versuch, das Helium zu verflüssigen 885.
Omeis (Th.), Filtriergestelle 755.
Orlow (N.), Die Alaune stickstoffhaltiger Basen 590.
Orlow (N. A.), Methylguanidin 662.
Orndorff (W. R.) u. Bliss (C. L.), Dianthranol 249.
Orsman (W. J.), Einw. v. Kohlenoxyd u. Kohlenstaub auf Grubenexplosionen 267.
Osann (A.), Geologie u. Petrographie d. Apache 55.
Osborne (Th. B.) u. Campbell (G. F.), Chem. Natur d. Diastase 251. — Proteïde d. Malzes 305. — Proleïde d. Kartoffel 433. — Legumin u. andere Proteïde d. Erbse u. Wicke 434. — Conglutin und Vitellin 435.
Ost (H.)., Isomaltose 891.
Ostrejko (R. A.), Einfl. v. Sonnenlicht u. Luft auf Erdölprodd. 608.
Ostrogovich (A.), Acetyl- u. Benzoylbiuret 91.
Otto (R.), Verh. d. Narkotins u. Papaverins bei d. Stas-Otto'schen Verfahren d. Ausmittelung d. Alkaloide 138. — Vergleichender Düngungsvers. mit reinen Pflanzennährsalzen bei Kohlarten 198.

P., Indikatoren im Lichte der Ionentheorie 1078.

Paal (C.), Berichtigung 307. — Chinazolinsynthesen 1059.
Paal (C.) u. Demeler (C.), Zwei isomere Bromdiphenacyle 872.
Paal (C.) u. Kromschröder (G.), Einw. v. o-Nitrobenzylchlorid auf o-Nitranilin 1059.
Paal (C.) u. Mohr (L.), Derivv. d. m-Dijod-p-oxybenzaldehyds 1093.
Paal (C.) u. Poller (A.), p-Amidophenyldihydrochinazolin 1059.
Paal (C.) u. Schilling, o- u. p-Anisyldihydrochinazolin 1059.
Pachon (V.), siehe: Gley (E.).
Pagnoul, Umwandlungen d. Stickstoffs im Boden 195.
Pajot, Fälschungen in Frankreich 546.
Palache (Ch.), Krokoit 53.
Palmer (A. W.) u. Brenke (W. C.)., Symmetrisches Triamidotoluol 157.
Pannwitz (G.), Hygienische Unterss. im Buchdruckgewerbe 184.
Parascandolo (C.), siehe: Ajello (G.).
Parker (H. G.), siehe: Richards (T. W.).
Parry (E. J.) u. Coste (J. H.), Berlinerblau d. Handels 825.
Pascheles (W.), Zuckergehalt patholog. Fll. 50.
Pasqualis (G.), Tierische Ernährung 104.
Passon (M.), Best. d. citratlöslichen Phosphors. in Thomasmehlen 62. — Best. v. Senföl im Futterkuchen 453.
Patein (G.) u. Dufau (E.), Verbb. von Antipyrin mit d. Oxybenzoëss. 240. — Einw. v. Antipyrin auf Körper mit 3 Phenolhydroxylen 779.
Paternò (E.), Verh. d. Phenols als kryoskopisches Lösungsmittel 1078.
Paton (J. M. C.), Die Menge der im W. enthaltenen Luft 334.
Patten (H. E.), Chromhydroxydnd. 468.
Patterson (Th. S.), Jodoso- u. Jodoxybenzaldehyde 539.
Patterson (T. S.), siehe: Meyer (V.).
Paturel (G.), Landwirtschaftliche Verwertung d. städtischen Strafsenkehrichts 444.
Paul (H.) u. Cownley (J.)., Nachw. d. Kupfers in Pflanzen 564.
Paul (L.), Meldola's Base 733. — Technische Anw. v. o- u. p-Nitrophenol 893. — Erfahrungen aus d. Farbenfabrikation 909. — α-Amido-β-naphtoläther 1057. — 1,8-Dioxynaphtalinmonosulfos. 1058. — Schmelz-, Destillations- u. Sublimations-App. 1073.
Pauli (R.), Neue Trennung v. Metallen mittels lösl. Anoden 1077.
Pavia (G.), siehe: Meyer (V.).
Pearmain (T. H.) u. Moor (C. G.), Bakteriolog. Prüfung d. W. auf Typhusbacillen 117. 253.
Péchard (P.). Schnelle Best. d. Salpeterstickstoffs in d. vegetabilischen Prodd. 202.
v. Pechmann (H.), Diazomethandisulfoss. 835.
Peckolt (Th.), Nutz- und Heilpflanzen Brasiliens 714.
Peinemann (K.)., Kubeben 126.
Peirce (A. W.), Existenz v. Selenmonoxyd 651. — Selenbest. 201. 756.
Pekelharing (C. A.), Vorhandensein eines Nucleoproteïdes in Muskeln 742. — Neue Bereitungsweise d. Pepsins 745.
Pelikan (A.), Krystallform d. Cholestendibromids 657. — Schichtenbau d. Krystalle 751.
Pellizzari (G.), Guanidin 892.
Pemsel (W.), siehe: Meyer (V.).
Penfield (S. L.), Pearceït 555. 950.
Penfield (S. L.) u. Pratt (J. H.), Einfl. d. wechselseitigen Ersetzung v. Mangan u. Eisen auf d. optischen Eigenschaften d. Lithiophilits u. Triphylins 311.
Péniakoff (D. A.), Darst. v. Doppelsulfiden d. Aluminiums mit anderen Metallen 72*.
Peniakoff (D. A.), Darst. v. Schwefelaluminium 696*. — Darst. v. Silikaten 982*.
Péré (A.), Verbrennung ternärer Körper durch Mikroorganismen 711.
Perkin (A. G.), Luteolin 96. — Säureverbb. v. natürlichen gelben Farbstoffen 970. — Siehe: Bablich (H.).
Perkin (A. G.) u. Allen (G. Y.), Farbstoff d. sicilianischen Sumach, Rhus coriariae 741.
Perkin (A. G.) u. Gunnell (O.), Farbstoff v. Quebracho colorado 741.
Perkin (A. G.) u. Hummel (J. J.), Der in d. Rinde v. Myrica nagi enthaltene Farbstoff 669. — Quercetin in d. äufseren Haut d. Zwiebel 669.
Perkin (W. H.), Magnetisches Drehungsvermögen 281. 699.
Perkin jr. (W. H.), α-Isopropylglutarss. 702. — Siehe: Heinke (J. Z.).
Perkin jr. (W. H.) u. Thorpe (J. F.), Kondensation v. Ä. d. Fettss. mit Ketonen u. Ketonss. 728.
Pesch, siehe: Van Pesch.
Pesci (L.), Merkuriobenzylammoniumhydrat u. -salze 680.
Peters u. Rost, Neue Laboratoriumsapp. 697.
Petersen (E.), Indirekte Esterbildung 524.
Petit (A.) u. Terrat (P.), Caffeïnbest. im Thee 213.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Arzribascheff (E.), Einfl. d. Substitution auf d. Gang einiger Rkk. 821.
Pfeiffer (R.), Antikörper bei Cholera u. Typhus 116.

. r (R.) u. Kolle (W.), Immunitäts-
... Choleravibrionen 941.
... r (R.) u. Vagedes, Differential-
... se d. Choleravibrionen 114.
... r (Th.), Best. d. Phosphors. in
... itaten 685.
... r (Th.) u. Thurmann (U.), Verh.
... r Phosphate bei d. Kompostierung

... r u. Hansen, Verluste, welche
... kalien unter d. Einfl. verschiedener
... mittel erleiden 196.
... r (J.), Darst. v. Cyaniden 911*.
... st (A.), Autoklav 1074.
... s (J. K.), Jodometrische Methode
... Best. d. Kohlens. 563. 758.
... s u. Woods, Verdauungsverss. an
... fen 198.
... pp (C. E. S.), Elektrolyse d. Milch

... ni (A.), Superperoxyde in Beziehung
... periodischen Systeme d. Elemente 76.
... inini (A.), siehe: Ciamician (G.).
... ard (P.), Farbenrkk. d. Brucins 1010.
... el (J. M.), Ein neuer App. für d.
... ktrolyse d. Salzs. als Vorlesungsver-
... h 462.
... et (A.) u. Hubert (A.), Neue Synthese
... Phenanthridinbasen 42. — Bildg. d.
... ridons 43.
... er (C.), Verarbeitung v. stickstoff-
... tigen Substanzen auf Ammoniak und
... ks 696*.
... ty (O.), Oxydation d. Hydroxylamins
... rch Benzolsulfochlorid 241.
... (E. E.), Darst. eines wetterfesten
... berzuges für Gemälde etc. 567*.
... lti (G.), Diabase, Serpentine u. Gabbros
... s d. oberen Val Susa 262.
... tti (A.), Bildg. d. aktiven β-Aspara-
... ns 826.
... tti (A.) u. Giustiniani (E.), Maleïn-
... äurederivv. einiger fetter Amine 347.
... ceway (L. A.), siehe: Bennet (A. A.).
... anchon u. Vuaflart, Nachw. v. Borax
... Butter 515.
... ancken, siehe: Van der Plancken.
... öchl (J.), siehe: v. Miller (W.).
... ugge (P. C.) u. Rauwerda (A.), Vork.
... v. Cytisin in Papilionaceen 1120.
... drajansky (L.), siehe: v. Kostanecki (S.).
... oggendorff, Biographisch-litterarisches Handwörterbuch [404]. [718].
... ohl (J.), Oxydativer Abbau d. Fettkörper im tierischen Organismus 388. — Oxydatives Ferment 1122.
... ollacci (E.), Löslichkeit d. neutralen Calciumcarbonats u. d. neutralen Calciumphosphats 946.
... oller (A.), siehe: Paal (C.).
... oller (H.), Synthese d. 3(n)-p-Amidophenyldihydrochinazolins 1060.

Pommerehne (H.), Einw. v. Jodmethyl auf Xanthinsalze 349. — Siehe: Toppelius (M.).
Ponsot (A.), Best. d. Gefrierpunktes verdünnter wss. Lsgg. 569. — Erniedrigung d. Gefrierpunktes einer wss. Lsg. 990. — Präzisionskryoskopie 990.
Ponzio (G.), Einw. v. Salpeters. auf aliphatische Aldehyde 83. — Darst. d. aliphatischen Senföle 89.
Pope (F. J.), Best. v. Sulfiden in Calciumcarbid 684. — Volumetrische Best. d. Bleies 687.
Pope (F. G.), siehe: Hewitt (J. T.).
Pope (W. J.), Substanzen, welche Drehungsvermögen im fl. u. krystallisierten Zustande zeigen 248. — Thermochem. Eigentümlichkeiten v. Chloral- u. Bromalhydrat 659.
Pratt (J. H.), siehe: Penfield (S. L.).
Prentice (B.), Derivv. d. Dimethakryls. 955.
Prevost (J. L.), Pharmakologische Studie über Coronillin 397.
Prior (E.), Ein drittes Diastase-Achroodextrin 86. — Beziehungen d. osmotischen Druckes zu d. Leben d. Hefe 271. — Leicht und schwer vergärbare Kohlehydrate 907. — Nachw. d. Zuckers in vergorenen Würzen 1011.
Prost (E.), s.: de Koninck (L. L.).
Prud'homme (M.), Kondensation von Hydrolen u. aromatischen Aminen 157. — Benzylierte Parafuchsine 160. — Eigenschaften d. Fuchsine 352.
Pschorr (R.), 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-oxy-5-pyrazolon 1028.
Purgotti (A.), Anw. d. blauen Molybdänoxyds zur volumetrischen Analyse 925.
Purdie (Th.) u. Williamson (S.), Ester d. optisch aktiven Apfel- u. Milchss. 22.

Quincke (F.), Darst. von Chlor aus Luft und HCl 1071*.
Quincke (H.), Eisenrk. in tierischen Geweben 201. — Siehe: Hochhaus (H.).
Quiroga (A.), Argin u. Arginin 302.

Rabaut (Ch.), Phenylsulfamide 796.
Rabe (P.), siehe: Knorr (L.).
Rampini (Ch.), Einw. v. Cyankali auf Benzyliden-p-toluidin 425.
Ramsay (W.), Argon u. Helium 385.
Ramsay (W.) u. Collie (J. N.), Helium u. Argon 147. — Homogenität v. Argon u. Helium 572. 916.
Ramsay (W.) u. Nyholm (E. T.), Cancrinitsyenit u. verwandte Gesteine aus Kuola järvi 130.

Ranwez (F.), Anw. d. Röntgen'schen Strahlen bei analytischen Unterss. pflanzlicher Stoffe 562.
Raoult (F. M.), Einfl. d. Temperatur d. Kühlbades auf d. kryoskopischen Messungen 883. — Präzisionskryoskopie 1078.
Rapp (R.), Einfl. d. Sauerstoffs auf gärende Hefe 899.
Raschen (J.) u. Brock (J.), Darst. von Chlor 375*. — Darst. von Ammoniak 375*.
Raschig (F.), Darst. eines Kresol und freie Fettss. enthaltenden Desinfektionsmittels 616*.
Raspe (F.), Angabe d. Mineralwasseranalysen in Form v. Ionen 562.
Rathgen (F.), Konservierung antiker Bronzen 415. — Reinigung oxydierter antiker Kupfermünzen 415.
v. Raumer (E.), Nachw. künstlicher Färbungen bei Rohkaffee 1045.
Rauwerda (A.), siehe: Plugge (P. C.).
Rây (P. C.), Merkuronitrit 724.
Rayleigh, Die Menge d. Argons und Heliums in d. Gase aus d. Quellen von Bath 147.
Rebuffat (O.), Hydraulische Cemente 904.
v. Recklinghausen (M.), Schüttelmaschine 1075. — Siehe: Meyer (V.).
Redeker, siehe: Athenstädt.
Reeb (E.), s.: Schagdenhauffen (F.).
Reich (J. A.), Gewinnung v. Alkalisilikat 952*.
Reichardt (H.) u. Bueb (J.), Darst. v. Cyanverbb. aus Schlempe 221*.
Reijnen (P. J. L.), Trennung einiger organ. Verbb. 213. 640.
Reinders (R. U.), s: Goldschmidt (H.).
Reinhardt (C.), Best. d. Alkalien in feuerfesten Materialien 265. — Ein neuer Luftdruckheber 457.
Reinke (O.), Haltbarmachen ober- und untergäriger Biere 219.
Reis (J.), siehe: Auwers (K.).
Reisz (F.), Erzeugung echter Farben durch Oxydation organ. Farbstoffe mit primären Amidogruppen 1071*.
Reitmaier (O.), Exsiccator-Aufsatz 1078.
Remsen (J.) u. Muckenfuss (A. M.), Umwandlungen v. p-Sulfaminbenzoës. unter d. Einfl. d. Wärme 33.
Retgers (J. W.), Stellung d. Tellurs im periodischen Systeme 10. — Die Acetate d. Schwermetalle als schwere Schmelzen 255. — Isomorphismus 860.
Reuter (F.), Antibakterielle Eigenschaften d. Jodoformins u. d. Jodoformals 943.
Reverdin (F.). Neuere Farbstoffe 642.
Reychler (A.), Berichtigung über Borneol 494. — Kondensationsprodd. d. Isovaleraldehyds 586. — Siehe: Masson (L.).
Reyes (C.), Lebensfähigkeit d. Diphtheriebacillus aufserhalb d. Organismus 544.
Riazantseff (N. V.), Arbeit d. Verdauung u. Stickstoffausscheidung im Harne 744.
Richards (J. W.), Trennung d. Silbers v. Gold 363.
Richards (P. A. E.), Einw. v. Quecksilbersalzen auf Aluminium 530.
Richards (T. W.) u. Parker (H. G.), Best. d. Atomgew. v. Magnesium 1083.
Richards (Th. W.) u. Rogers (E. F.), Atomgew. v. Zink 150.
Richardson (A.) u. Fortey (E. C), Wrkg. d. Lichtes auf Amylalkohol 777. — Einw. d. Lichtes auf Äther 823.
Richardson (F. W.) u. Aykroyd (H. E.), Cachou de Laval 274.
Richarz (F.) u. Lonnes (C.), Konvektionsströme 459.
Richter (L.), Veränderungen, welche der Boden durch das Sterilisieren erleidet 677.
Riebensahm (W.), siehe: Lossen (W.).
Riedel (J. D.), Darst. v. Cocaïnalbuminiumcitrat 1070*.
Riegler (E.), Bestimmungsmethode d. löslichen Jodverbb. auf titrimetrischem Wege 361. — Titerstellung d. Thiosulfatlsg. mittels Jods. 362. — Best. d. Traubenzuckers u. d. Harns. auf gasvolumetrischem Wege 602. — Wertbest. in Titerstellung v. Chamäleonlsg. 755. — Best. d. Harnstoffs im Harn 812.
Rieter (E.), Best. d. Aldehyds in alkohol. Fll. 368.
Rimatori (C.), siehe: Ampola (G.).
Rimini (E.), Neue Synthesen homocyklischer Verbb. 1092. — Siehe Angeli (A.). — Siehe: Beccari (L.).
Ristenpart (E.), Einw. v. Ammoniak u. Alkylaminen auf Bromäthylphtalimid 1102.
v. Ritter (G.), Best. d. Zinks in organ. Salzen 363.
Ritthausen (H.), Berechnung d. Proteïnstoffe in d. Pflanzensamen aus d. gefundenen Gehalte an Stickstoff 689. — Rkk. d. Alloxantins aus Convicin d. Saubohnen u. Wicken 827. — Vicin, ein Glykosid 841. — Leucinimid 847.
Ritthausen (H.) und Baumann, Zerstörung von Fett durch Schimmelpilze 680.
Riva (C.), Krystallform zweier organ. Verbb. 287.
Rivals (P.), Äthylester d. Chloressigs. 343. — Acetal u. Monochloracetal 346. — Lsgg. d. Trichloressigs. 577.
Rivière (G.) und Bailhache (G.), Das Kjeldahl'sche Verfahren 317.
Robinson (A. E.) und Mabery (Ch. F.), Mineralwässer in Nordwestpennsylvanien 1063.
Röhmann (F.), siehe: Liebrecht (A.).
Rogers (E. F.), s.: Richards (Th. W.).

Adiabatische Volumänderungen an Lösungen 76.
Rolfe (G. W.) und Defren (G.), Stärkehydrolyse durch SS. 961.
Romanoff (L.), siehe: Spring (W.).
Romin (G.), Best. des Sauerstoffes im W. 59.
v. Romocki (S. J.), Geschichte d. Explosivstoffe [693].
Ronde, Lackmuspapier 1130.
Roos (E.), Wrkg. d. Thyrojodins 52.
Roscoe (H. E.) u. Classen (A.), Lehrbuch der organ. Chemie [910].
Rose (F.), siehe: Kast (H.).
Rosendahl (H.V.), Lappaconitin, Septentrionalin und Cynoctonin 1109.
Rosenstiehl (A.), Unterschied zwischen Salzen und Estern 487. — Hydrolyse u. Methyljodid 575.
Rosenthal (W.), Verteilung des Broms im Tierkörper nach Eingabe v. Bromverbb. 747.
Ross (B. B.), Analysen mit H_2O_2. 1010.
Rossbach (G.), s.: v. Kostanecki (S.)
Rossel, Diamanten d. Stahls 467.
Rossi (A. I.), Einfl. d. Zusatzes v. titanhaltigen zu phosphorhaltigen Erzen beim Hochofenprozeſs 1139.
Rossi (G.), siehe: Miolati (A.).
Rost, siehe: Peters.
Roth (W.), β-Naphtylpiperidin und β-Naphtyl-α-pipecolin 44.
Rothmund (V.), Einfl. d. Druckes auf d. Reaktionsgeschwindigkeit 459.
Rousset (L.), Einw. von Säurechloriden auf Naphtoläther 177. — Einw. von Äthyloxalylchlorid auf Naphtalin 382.
Roux (E.), siehe: Metschnikoff (E.).
Roux (G.) u. Trillat (A.), Desinfektionsverss. mit Formaldehyddämpfen 120.
Rubner (M.), Demonstration der Luftdurchgängigkeit v. Kleidungsstoffen 748. — Sphärometer mit variierbarer Belastung 748. — Demonstration d. Komprimierbarkeit d. menschl. Bekleidungsstoffe 749. — Komprimierbarkeit der Kleidungsstoffe 749. — Bilanz unserer Wärmeökonomie 749. — Physikalische Eigenschaften der Kreppstoffe 750. — Hygienische Bedeutung v. Sammtstoffen 750. — Veränderungen der Eisubstanz 1122.
Rüdt (H.), siehe: Friedländer (P.).
Rügheimer (L.), Darst. optisch-aktiver m-Methyl-p-oxybenzoës. 486.
Rügheimer (L.) u. Hankel (M.), Durochinon und Einw. der Aminbasen auf Chinone 869. — Didurochinon 870.
Rürup (L.), Best. v. Zinn und Kupfer in d. Zinnkrätze 212.
Ruhemann (S.), Bildung von Pyrazolonderivv. aus Chlorfumars. 868.
β-Ketonss. 875.
Rump und Lehners, Giebt es neutral reagierendes Ammonium chloratum? 574.
Rumpel (O.), Anw. tuberkulösen Fleisches zu Genuſszwecken 595.
Rumpf (Th.), Ammoniakausscheidung 308.
Rupp (E.), Perhalogenierte Phtalss. 379.
Ruymbeke, siehe: Van Ruymbeke.
Rydberg (J. R.), Neue Grundstoffe des Cleveïtgases 752.
Rzewuski (A.), Chem. Wirkung der X-Strahlen 700.

Saarbach (L.), Gasregulator 228.
Sabatier (P.), Rk. der Cuproverbb. zur Charakterisierung von Nitriten 318. — Dunkelblaue Nitrodisulfons. 334. 413. — Verschiedene Bildungsweisen d. Nitrosodisulfons. u. ihrer Salze 571.
Sabbatani, (L.), Sterilisierung des Jodoforms 549.
Sachs (F.), Einfl. d. Temperatur auf die Polarisation d. Zuckers 134.
Saggan, Abmeſsvorrichtungen zur Gerber'schen Acidobutyrometrie 453.
Salamon (A. G.), siehe: Hood (J. J.).
Salkowski (E.), Verh. des Caseïns zu Pepsinsalzs. 103.
Salomon (F.), Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum 773.
Salto (A.), siehe: Fermi (C.).
Salzer (Ph.), Eine Krystallwassertheorie 77. 569. 990.
Samoylowicz (G.), siehe: Haber (F.).
Sandmeyer (T.), Triphenylmethanabkömmlinge 1142.
Sanson und Gay (P.), Nährwert d. Roſskastanie 198.
Sauveur (A.), siehe: Howe (H. M.).
Scacchi (E.), Krystallographische Unterss. einiger organ. Verbb. 286.
Schäfer (J.), siehe: Kiliani (H.).
Schaer, (E.), Einw. des Morphins, sowie d. Acetanilids auf Mischungen v. Ferrisalz u. Kaliumferricyanid 349. — Merkwürdiges Verh. des Chloralhydrats zu Stärkemehl und Jod 661.
Schaerges (C.), Aiodin 945.
Schaffer (F.), Fälschungen in d. Schweiz 547.
Schall (C.), Leitfähigkeit d. Pikrins. 4. — Elektrolyse v. Salzen organ. SS. 699.
Scharfenberger (H.), gen. Sertz, siehe: Beckmann (E.).
Schattenfroh (A.), Wrkg. der stickstoffwasserstoffsauren Salze auf pflanzliche Mikroorganismen 1123.
Schepilewsky (E.), Formaldehyd als Desinfektionsmittel 439.
Scherer (F.), siehe: Stöber (F.).
Schickler (P.), KW-stoff $C_{14}H_{19}$ 28.

Schieber (W.), Hydrargyrum bichloratum ammoniatum 121.
Schiff, siehe: Fuchs.
Schiff (H.), Benzalbiuret und verwandte Verbb. 90. — Desamidoalbumin 183. — Konst. d. Gerbs. 1049.
Schiffer (Th.), siehe: Auwers (K.).
Schiller (A.). Wrkg. d. Scopolamins und einiger Scopoleïne 1039.
Schilling, siehe: Paal (C.).
Schilling (W.), Synthese d. 3(n)-o-Anisyldihydrochinazolins 1060. — Synthese d. 3(n)-p-Anisyldihydrochinazolins 1061.
Schimmel & Co., Wertbest. einiger äth. Öle 977.
Schindelmeiser (J. R.), Derivv. d. Diamylens u. Isodibutylens 354.
Schiönning (H.), siehe: Klöcker (A.).
Schirokikh (J.), Ein neuer, Salpeter zerstörender Bacillus 111.
Schjerning (H.), Trennung d. in d. Bierwürze vorhandenen Proteïnstoffe 367.
Schlagdenhauffen (F.) u. Reeb (E.), Coronilla u. Coronillin 430.
Schloesing fils (Th.), Stickstoff u. Argon in Schlagwettern 622.
Schlosser (F.), siehe: Auwers (K.).
Schlossmann (A.), Eiweifsstoffe d. Milch u. Methoden ihrer Trennung 818.
Schmelcher (A.), siehe: Arzruni (A.).
Schmelck (L.), Neue Form d. Thondreiecke 74.
Schmeltzer (M.) und Aschman (C.), Schwellen v. Häuten mittels Glycerin-, Äthyl- u. Methylschwefels. 568*.
Schmidt (E.), Hyoscin 182. — Alkaloide d. Lupinensamen 668. — Anleitung zur quantitativen Analyse [718]. — Coridalisalkaloide 792. — Scopolamin 842.
Schmidt (G. C.), Fluoreszenz 329.
Schmidt (J.), siehe: Knorr (L.).
Schmidt (O.), Reinigung v. Abwässern 614*.
Schmidt (R.), siehe: Stohmann (F.).
Schmidt (W.), Darst. v. Campher in Pulverform 952*.
Schmidtmann (H.), Derivv. des Malonitrils 25.
Schmiedeberg (O.), s.: Miescher (F.).
Schmitz-Dumont (W.), s.: v. Schroeder (J.).
Schmoeger (M.), Quantitative Ausfällung der durch Wagner'sche Citratlsg. aus Thomasmehl extrahierten Phosphorsäure mittels Molybdänlsg. 319.
Schmoll (E.), siehe: Hess (N.).
Schmutz (K.), Künstl. Darst. v. Gesteinen 262.
Schneegans, Pyrethrin, der wirksame Bestandteil v. Anacyclus Pyrethrum Dec. 945.
Schneider, Aufbewahrungsgefäfs für Lsgg. flüchtiger Stoffe 953.
Schneider u. Gaab, Best. d. Bors. 878.
Schneider (C. C.), Geologie der Ponzainsel 754.
Schneider (M.), s.: v. Kostanecki (St.).
Schnitzler (J.) u. Ewald (K.), Vork. d. Thyreojodins im menschlichen Körper 548.
Schnyder (L.), Muskelkraft und Gaswechsel 746.
Schöndorff (B.), Einfl. der Schilddrüse auf d. Stoffwechsel 106.
Schoene (G.), siehe: Mylius (F.).
Schöttler (A.), Haselnufsöl 417.
Scholl (R.), Darst. d. Bromcyans, sowie des Mono- u. Dibromnitromethans 480. — Synthese d. Nitroacetonitrils 1023. — Entgegnung an Herrn Tscherniac 1050.
Scholl (R.) und Matthaiopoulos (G.), α-Halogenketoxime 245.
Scholtz (M.), Bebirin 843.
Scholtz (M.), Terpene [911].
Schoop (P.), Sekundärelemente [405].
Schott (H.), Mono- u. Diphenacetylmalonsäureester u. das Verh. d. Acylmalonsäureesters gg. Phenylhydrazin 822.
Schou (D.), Neues Doppelsalz d. Platosemidiammins 864.
Schrader (G. M. J.), Bromäthylxylenoläther 1052.
Schranz (W.), siehe: Dobriner (P.).
Schreiner (O.), siehe: Kahlenberg (L.).
Schreiner (O. S.), siehe: Kremers (E.)
Schröder, siehe: Knorr (L.).
v. Schroeder (J.) u. Schmitz-Dumont (W.), Chem. Natur d. „Äscher" 278.
Schroeder van der Kolk (J. L. C.), Doppelverbb. v. Anilin mit Metallsalzen 351.
Schrott-Fiechtl (H.), Milchfettbest. 70.
Schütz (H.), Kresolpräparate 125.
Schulte (W.). Best. d. Schwefels im Eisen 1132.
de Schulten (A.), Künstl. Darst. v. Malachit 257. — Künstl. Darst. eines Na-Mg-Chlorcarbonats u. eines Doppelcarbonats derselben Basen 313.
Schultze (O. W.), Einw. von Hydroxylamin auf Nitrokörper 1107. — Siehe: Hantzsch (A.).
Schultze (P.), Darst. v. Farbstoffen aus Salicylmetaphosphors. u. Phenolen 567*.
Schultze (W.), siehe: Beckurts (H.).
Schulze (B.), Sandgehalt d. Handelsfuttermittel 679.
Schulze (E.), Vork. v. Nitraten in Keimpflanzen 45. — Ordnung der Mineralien nach d. periodischen Systeme der Elemente 310. — Verbreitung d. Glutamins in d. Pflanzen 495.
Schulze (E.) u. Winterstein (E.), Ein phosphorhaltiger Bestandteil d. Pflanzensamen 45.
Schunck (E.) und Marchlewski (L.), Chlorophyll 305.

Schuller (A.), Schwefelverb. d. Arsens 774.
Schuyten (M. C.), Ein neues Reagens zum Nachw. u. zur Best. v. Nitriten 801.
Schwartze (Th.), Katechismus d. Elektrotechnik [1014].
Schwarz, Metallverbb. der Triphosphorsäure 721.
Schwarz, siehe: Valentiner.
Schweig (J.), Wasserglasanstrich 696*.
de Schweinitz (E. A.) u. Dorset (M.), Fette d. Tuberkelbacillus 118.
Schweitzer (E.), siehe: Wallach & Co.
Scott (A. R.) u. Henderson (T.), Reinigung v. Acetaten 375*.
Seegen (J.), Glykogenverbrauch bei tetanischer Muskelreizung 391. — Ist Muskelglykogen d. Kraftquelle für normale Körperarbeit? 392.
Seelig (A.), Nachw. lokaler Zuckerausscheidung in d. Organen 200. 1064.
Seelig (P.), Einfl. d. Milchzuckers auf d. bakterielle Eiweifszers. 978.
Serveaux (R.), siehe: Joffroy (A.).
Segalle (R.), Halogensubstitutionsprodd. des Resacetophenons u. seines Diäthyläthers 291.
Seguy (G.), Ozonerzeugungsapp. 73.
Sehrwald (E.), Verh. d. Halogene gegen Röntgenstrahlen 771.
Seidel (H.), siehe: Ulzer (F.).
Seiler (F.), Deutung d. Resultate d. Milchanalyse 68. — Bakteriologische Reinheit d. Trinkw. 504.
Seiter (O.), Abstammung der Saccharomyceten 250.
Sell (W. J.), Citrazins. 973.
Sellentin (R.), Bildg. von Salpeters. und salpetriger S. aus atmosphärischer Luft durch d. Wrkg. elektrischer Funken 146.
Senderens (J. B.), Einw. von Eisen auf Lsgg. von Metallnitraten 149. — Einw. v. Wasserstoff auf Silbernitratlsgg. 775.
Sendtner (R.), siehe: Löffler (F.).
Seng (W.), siehe: Steyrer (A.).
v. Sengbusch (A.), Kompost- u. Kunstdüngerwiese 1047.
Serafini (A.), Die Appert'schen durchlöcherten Scheiben als Lüftungsmittel 592.
Sestini (F.), Direkte Best. des Calciumcarbonats in Ackererden 206.
Sestini (F.) u. (L.), Ammoniakal. Gärung d. Harns. 634.
Sestini (Q.), Best. d. Formel chemischer Verbb. 331. — Best. d. Fluors im Wein 1008. — Siehe: Gazzarrini (A.).
Setzer (E.), siehe: Claus (A.).
Severini (F.), Phenylcumalin 1107.
Sexauer (L.), Darst. von Prefshefe aus Melassen 270.
Seyffert (H.), Reinzuchthefen 218.
Sherman jr. (P. L.), siehe: Freer (P. C.).
Shorey (E. C.), Zwei Fehlerquellen bei Zuckerrohranalysen 69.
Shutt (F. T.), Gemahlene Mineralphosphate als Dünger 442. — Bleiarsenat, ein neues Insektenmittel 545.
Sieber-Schumowa (N.), Kokken-Heilserum 1125.
Siegmund (A.), Basaltgebiet v. Klöch 55.
Siepermann (W.), siehe: Goldberg (A.).
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
Silbermann (H.), Quantitative Best. der Beschwerungsmittel in Seide 323.
Silberschmidt (W.), Fleischvergiftung 942.
da Silva (A. J. F.), Konst. d. Metallcarbonyle 414.
Simpson, siehe: Brooke.
Singer (L.), Entgegnung zur vorstehenden Arbeit 221.
Singhof (W.), siehe: Auwers (K.).
Sjögren (H.), Mineralogie Schwedens 259. — Richterit von Breithaupt u. Natronrichterit 555.
Skraup (Z. H.), Cincholoipons. 738.
Slosson (E. E.), siehe: Knight (W. C.).
Sluyts (Ch.), Eigenschaften des Choleratoxins 709.
Smita (A.), siehe: Ludwig (E.).
Smith (C.), siehe: Cross (C. F.).
Smith (E. L.), Schnellmefspipette 955.
Smith (G.), Willyamit u. Bournonit von d. Australian Broken Hill Consols Mine 261.
Smith (H. G.), siehe: Maiden (J. H.).
Smith (H. M.), Best. d. Formaldehyds 266.
Smith (J. G.), siehe: Herty (Ch. H.).
Smith (R. F. W.), siehe: Stephens (J. W. W.).
Smith (W.), Unters. der relativen Verwandtschaften im Falle gewisser Salze v. Ammonium u. Wolle 138.
Smith (W. A.), Superoxyd-Elektroden 985.
Smits (A.), Magnesiumnitrid 574.
Smorawski (St.) und Jacobson (H.), Verh. einiger Phosphate im Boden 946.
Snape (H. L.), Ersatz von Chlor in den Chloriden d. Nichtmetalle u. Metalloide durch Brom u. Jod 529.
Société Anonyme, Darst. von zum Drucken geeigneten Verbb. aus Schwefelfarbstoffen u. Alkalisulfiten 1144*.
Söderbaum (H. G.), Kondensationsprodd. d. Diphenyloxäthylamins 33.
Solomin (P.), Nachw. von Soda in der Milch 66. — Ausnutzung der sogen. „Kuttelflecke“ im Darmkanal 1001.
Sondheimer (A.), Körper mit achtgliedrigem Ringe 39. — Siehe: Auwers (K.).
Sorensen (S. P. L.), Anw. des normalen Oxalats in d. Mafsanalyse 715.
Sostegni (L.), Best. d. Glycerins in Wein u. Bier 136.
Source, siehe: Magnier de la Source.
Spaeth (E.), Unters. u. Beurteilung von Kaffee u. Kaffeesurrogaten 70. — Un-

ters. d. Milch „vegetabile“ 675. — Nachweis des Mutterkorns im Mehl 688. — Unterss. v. Mehl 691. — Ranzigwerden der Fette 726. — Verfälschungen von Zimmt u. Macis 807. — Nachw. d. Eigelbes in Mehlfabrikaten 808. — Neuere Verfälschungen von Gewürzen 904. — Gefärbte Wurst 1137.
Spampani (G.) u. Daddi (L.), Ursprung d. Fette in d. Butter 446.
Spencer (A. E.), siehe: Dennis (L. M.).
Sperber (J.), Parallelogramm d. Kräfte als Grundlage d. periodischen Systems in d. Chemie [644].
Spiller, siehe: Brooke.
Spiro, Einw. v. Pilocarpin, Atropin und Pepton auf Blut u. Lymphe 1040.
Spitz (G.), siehe: Hönig (M.).
Spring (W.), Farbe der Alkohole 75. — Temperatur, bei welcher die Konvektionsströme die Undurchsichtigkeit einer Wassersäule v. gegebener Länge herbeizuführen beginnen 76. — Durchsichtigkeit d. Lsgg. farbloser Salze 857.
Spring (W.) und Romanoff (L.), Löslichkeit v. Blei u. Wismut in Zink 858.
v. Stackelberg (E.), Lösungswärme d. Chlornatriums 462. — Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck 619.
Stahl (K. F.), Fluorwasserstoffs. 60.
Stange (M.), Metallverbb. d. Triphosphors. 721.
Stansbie (J. H.), Best. des Schwefels in Erzen 1009.
Stas (J. S.), Chem. Unterss. u. spektroskopische Studien über verschiedene Elemente 228.
Steenhuisen (L. E.), Chinosol 126.
Steger (V.), Verdichtung d. Metalldämpfe in Zinkhütten [1014].
Stegmann (P.), Ensilage v. Lupinen 679.
Stelling (C.), Beurteilung d. Leimes 327.
Stelzner (R.), siehe: Gabriel (S.).
Stengel (A.), Krystallbest. einiger neuer organ. Verbb. 657.
Stephan, siehe Tschirch (A.).
Stephan (K.), siehe: Gildemeister (E.).
Stephens (F. R.), siehe: Symons (W. H.).
Stephens (J. M. W.), siehe: Kanthack (A. A.).
Stephens (J. W. W.) u. Smith (R. F. W.), Vibrio tonsillaris 544.
Stern (A.), siehe: Busch (M.).
Stevenson (H. E.), s.: Hewitt (J. T.).
Stévignon (H.), siehe: Astre (Ch.).
Steyrer (A.) und Seng (W.), Desoxaläther 889.
Stickney (D.), Red. d. Kupfersulfids 232.
Stiepel (K.), Inversion von Zuckerlsgg. mittels schwefliger S. 890. 1022.
Stift (A.), Darst. von Melasseschnitzeln nach J. Natanson 215. — Siehe: Strohmer (F.).
Stillman (Th. B.), Löslichkeit von Wismutsulfid in Natriumsulfid 687.
Stoddart (F. W.), Blei in einem holländischen Käse 675.
Stöber (F.), Feurer (J.), Stuber (E.), Burwell (A.), Scherer (F.) u. Glubitz (H.), Krystallform isomerer Dibromvalerianss. 657.
Stoehr (C.), Pyrazine u. Piperazine 92. — Siehe: Brandes (P.).
Stoermer (R.) und v. Lepel (F.), Gemischte aliphatische sekundäre Amine 866.
Stohmann (F.) u. Schmidt (R.), Wärmewert d. Hippurs., ihrer Homologen und d. Anisurs. 8.
Stokes (H. N.), Trimethaphosphims. 86.
Stoklasa (J.), Assimilation des Lecithins durch d. Pflanze 496.
Stolz (F.), Formopyrin v. Marcourt 6..
Stolz (F.), siehe: Knorr (L.).
Stracciati (E.), siehe: Bartoli (A.).
Strasser (A.), Chem. Veränderungen in Blut u. Harn 46.
Straub (W.), Bedingungen d. Auftretens d. Glykosurie nach d. Kohlenoxydvergiftung 1040.
Strauss Guajacetin 941.
Strauss (H.), Entstehung v. Schwefelwasserstoff u. Indol im menschlichen Magen 109. — Blutalkalescenz d. Menschen 383.
Strehl (H.), Desinfektionskraft d. Formalins 438.
Strohmer (F.), Entstehung d. Zuckers in d. Rübe 847.
Strohmer (F.) u. Stift (A.), Reinigungseffekt der Abwässerreinigungsanlage System A. Proskowetz, in der Zuckerfabrik Sokolnitz 217.
Strutz (A.), siehe: Krafft (F.).
Stuber (E.), siehe: Stöber (F.).
Stutzer (A.), Wirkung v. W. auf Cement 268. — Chem. Unters. d. Käse 814. — Siehe: Burri (R.).
Stutzer (A.) u. Karlowa (A.), Best. d. Harns. im Guano 812.
Stutzer (A.) u. Maul (R.), Nitrat zerstörende Bakterien 638.
Subaschow (E.), Trennungsmethode der Galaktose u. Arabinose 134.
Suchannek, Jodoformin u. Jodoformal 943.
Süfs (P.), Einw. v. Eisenchlorid auf Quecksilber 713.
Suida (W.), siehe: Mauthner (J.).
Sulc (O.), Das sog. elektrolytische Silbersuperoxyd 14.
Swan (J. W.) u. Kendall (J. A.), Fabrikation v. Cyaniden 375*. 816*.
Swaters (J. A. B.), Die wirksamen Bestandteile v. Piscidia Erythrina 39.
Swoboda (A.), Neue Rk. auf Pikrins. 7.

mons (W. H.) u. Stephens (F. R.) 'olum. Best. d. Kohlens. 206.
kes (W. J.) u. Mitchell (C. A.), Best. . diastatischen Kraft v. Malz etc. 108.

.cke (B.), Verh. d. Bakterien d. Le- ;uminosenknöllchen gg. Ätzkalk 252.
cke (B.) u. Immendorff (H.), Wirk- samkeit v. Thomasmehlen verschiedener Ierkunft auf Hochmoorboden 444.
uber (E.), Di-o-diamidodiphenyl 875.
uber (E.) u. Walder (F.), γ-Amido- aphtolsulfons. 876.
ger (J.), Beziehungen d. Chloracetyls .. Chlorbenzyls zum Styrol 354.
mbor (J.), siehe: v. Kostanecki (S.).
.mmann (G.), Thätigkeit d. Niere 501. — Lage d. thermo-dynamischen Flächen :ines Stoffes im festen und fl. Zustande)92. — Siehe: Rogóyski (K.).
natar (S.), Fumarsaures Hydroxylamin ı. dessen Zersetzungsprodd. 158.
.rugi (N.), Platinamalgam und seine Anw. in d. analytischen Chemie 341. — Darst. d. Ferricyanammoniums 629. — Trennung d. Phosphate in d. Ammoniak- gruppe 929.
ırugi (N.) u. Fubini, Toxikologische Unterss. 1137.
ıssinari (G.), Gummigutthars 895.
ıurelli-Salimbeni, siehe: Metsch- nikoff (E.).
ıverne (H. J.), siehe: Franchimont [A. P. N.).
ıcherniac (J.), Darst. von Phtals. und Phtalons. 222*.
ıichmann (H.),siehe: Haeussermann (C.).
:rrat (P.), siehe: Petit (A.).
:ssarin (U. Z.), Elektrolytische Disso- ciation d. Lsgg. in Ameisens. 74.
eyxeira (G.), Gipsen der Weine durch Behandlung mit der Bordeauxmischung 642.
haddéeff (C.), Olivingruppe 258.
Than (K.), Kompensationsmethode d. Gasometrie 523.
hibault (P.), Best. d. Laktose in d. Frauenmilch 368.
hiele (E.), siehe: Vanino (L.).
hiele (R.), Temperaturgrenzen der Schimmelpilze in verschiedenen Nährlsgg. 1123.
hierfelder (H.), siehe: Nuttall (G. H. F.).
homas (V.), Einw. d. Luft u. d. Stick- stoffdioxyds auf einige Halogenverbb. d. Wismuts 15. — Einw. v. Stickstoffper- oxyd auf Antimontrichlorid 413. — Einw. v. Jod auf Zinnchlorür 416.
'hompson (Ch. H.), Darst. eines Dünge- mittels für Pflanzen 279*.
Thompson (G. W.), Analyse v. weifsen Farben 369.
Thompson (S. P.), Die dynamo-elektri- schen Maschinen [612].
Thoms (H.), Toxicologisch-chem. Arbeiten 1127.
Thorpe (J. F.), s.: Perkin jr. (W. H.).
Thurmann (U.), siehe: Pfeiffer (Th.).
Thwaite (B. H.), Schmelzen v. Stahl u. Eisen in Tiegeln mittels Elektrizität 215.
Tickle (Th.), siehe: Dunstan (W. R.).
Tilden (W. A.), Einw. von Brom auf Pinen 540. 667.
Tissort, siehe: Chauveau (A.).
Tilden (W. A.) u. Nicholls (A.), Pi- nentetrabromid 667,
Titherley (A. W.), siehe: Auwers (K.).
Töhl (A.) und Nähke (A.), Dithiënyl- phenylmethan und einige Nitroderivate 827.
Tollens (B.), Nachw. d. Pentosen mittels d. Phloroglucin-Salzsäureabsatzmethode 65. — In d. Pflanzenstoffen u. beson- ders d. Futtermitteln enthaltene Pento- sane 304. — Siehe: Henneberg (W.).
Tolloczko (S.), Löslichkeitserniedrigung 619. — Mitwirkung der chem. Affinität bei d. Auflösungsvorgange 620.
Tommasi (D.), Neuer Elektrolyseur 1. — Elektrolytisches Verf. zur Extraktion, Trennung u. Affinage d. Metalle 518. — Elektrolytisches Entsilberungsverf. für silberhaltiges Blei 519.
Toppelius (M.) u. Pommerehne (H.), Kreatinine verschiedenen Ursprungs 849.
Tower (O. F.), Potentialdifferenzen an d. Berührungsflächen verd. Lsgg. 460. — Superoxyd-Elektroden 985.
Traube (H.), Ätzfiguren einiger Minerale 129. — Rutil, Cassiterit u. Zirkon 130. Mikrochem. Notizen 317. — Krystall- form des Vellosins 656. — Krystall- form d. Borneols u. Isoborneols 658. — Charakteristik optisch-isomerer Verbb. 1078.
Traube (J.), Racemie 78. — Tautomerie d. Acetessigester 343.
Tretzel, Beurteilung v. Weinessig 505.
Trillat (A.), siehe: Roux (G.).
Trillich (H.), Kaffee u. Kaffeesurrogate 507.
Troeger (J.) u. Artmann (K.), Unge- sättigte Sulfone d. Naphtalinreihe 298.
Troeger (J.) u. Eggert (A.), Einw. v. Thiophenol auf Diketone d. aromatischen Reihe 290.
Trouvé (G.), Beleuchtung mit Acetylen 278.
Truffaut (G.), siehe: Hébert (A.).
Tscherniac (J.), Darst. des Bromcyans etc. 826.
Tschernik (G. P.), Ceritmineral aus d. Batum'schen Gebiet 256.

Tschirch (A.), Chemie des Chlorophylls 496. — Unterss. über d. Sekrete 184. 718. 795. — Die Harze 878.
Tschirch (A.) u. Balzer (A.), Sandarakharz 184. — Sandarak 437.
Tschirch (A.) u. Dieterich (K.), Palmendrachenblut 718.
Tschirch (A.) u. Stephan, Zanzibar-Copal 795.

Ullmann (F.), o-Halogennitrobenzole u. o-Aminophenyläther 538. — S.: Graebe (C.).
Ulzer (F.) u. Seidel (H.), Analyse des Wollfettes 323.
Umbgrove (H.), siehe: Franchimont (A. P. N.).
Umbgrove (H.) und Franchimont (A. P. N.), Allylmethylnitranin 704.
Unger (O.) u. Hofmann (K. A.), Thiodiphenylamin 171.
Usoff (A.), siehe: Bredig (G.).
Ussing (N. V.), Grönländische Nephelinsyenite 263.

Vagedes, siehe: Pfeiffer (R.).
Vaillard (L.) u. Lemoine (G. H.), Desinfektion durch Formaldehyddämpfe 903.
Valenta (E.), siehe: Eder (J. M.).
Valentiner & Schwarz, Darst. von Acetophenonphenetidid 856*.
Van Dam (W.), Einw. d. Alkalihypobromite auf Succindiamid 587.
Van den Driefsen-Mareeuw (W. P. H.), Abscheidung u. Nachw. d. Alkaloids aus d. Kopsia flavida 451.
Van der Plancken (J.), Nachw. von Alaun in Mehl u. Brot 563.
Van Dorp (W. A.), s.: Hoogewerff (S.).
Van Ekenstein (W. A.), Krystallisierte α-Mannose 708. — Siehe: de Bruyn (C. A. L.).
Van Ekenstein (W. A.) u. de Bruyn (C. A. L.), Einige neue Hydrazone d. Zucker 23. 705.
Van Ermengem (E.), Fleischvergiftg. 51.
Van Erb (H.), siehe: Franchimont (A. P. N.)
Van Hamel Roos und Harmens, Fälschungen in Ägypten 193.
Vanino (L.) u. Thiele (E.), Acylsuperoxyde u. deren Einw. auf reduzierende Körper 422.
Van Ketel (B. A.), Best. v. Milchzucker 134. — Das Luftfilter von „Van Hest" 252. — Einige bakteriolog. Luftunterss. 748. — Best. d. Glucose im Harn 811.
Van Ketel (B. A.) u. Antusch (A. C.), Leinkuchenfett 909.
Van Leent (F. H.), Einw. von methylalkoholischem Kali auf Trinitrobenzoës. 38. — Siehe: de Bruyn (C. A. L.).
Van Pesch (F. J.), Kapok-Kuchen 949. — Maiskeimkuchen 949.
Van Ruymbeke (J.) und Jobbins (W. F.), Dest. v. Glycerin 645*.
Van Vloten (H. K.), Formaldehydgelatine 125.
Van Warweke (L.), Erdöl im Unterelsafs 558.
Varet (R.), Nickelcyanür 13. — Thermische Unterss. über d. Verbb. d. Quecksilbercyanide mit d. Haloidsalzen 78. — Unterss. über d. Doppelcyanide 481. — Oxysalze d. Quecksilbers 531. — Doppelchloride 773. — Doppelbromide 883.
de Varigny, siehe: Chauveau (A.).
Vas (B.), siehe: Irsai (A.).
Vassallo (D.), siehe: Minunni (G.).
Vaubel (W.), Dehydrothiotoluidin u. Primulinbase 425. — Benzolkern 482. Verh. d. Chinonimidfarbstoffe gegen naszierendes Brom 1052. — Konfiguration d. Chinonimidfarbstoffe 1053.
Vedrödi (V.), Kupfer als Bestandteil unserer Vegetabilien 100. — Best. des Nikotins u. Ammoniaks im Tabak 367. — Best. d. Kupfers in d. Vegetabilien 515.
Venable (F. F.) u. Clarke (Th.), Zirkonate 11.
Verney (A.), Pentamethenylmalons. und Pentamethenylessigs. 823.
Viard (G.), Best. d. Mangans in Ggw. v. Phosphors. 600.
Vieille, siehe: Berthelot.
v. Vietinghoff, Butter als Nahrungsfett 136.
Vigouroux (E.), Einw. v. Si auf d. Alkalimetalle, auf Zink, Aluminium, Blei, Zinn, Antimon, Wismut, Gold u. Platin 467.
Villard (P.), Verb. v. Argon mit W. 651.
Villiger (V.), siehe: Baeyer (A.).
Vinci (G.), Eucaïn 393.
Viola (C.), Best. des Lichtbrechungsvermögens eines Minerals in d. Dünnschliffen 949. - Asphaltvorkommnis vom Castro di Volci 1130.
Viola (G.). siehe: Bonome (A.).
Violette, Künstl. gefärbtes Brot 194.
Visser (H. C.), Der wirksame Bestandteil d. Rinde v. Streblus asper. 437.
Visser (H. L.), Salicin 738. 921.
Vitali, Gehaltsbest. v. Alaun u. Zinksulfat 1134.
Vitali (D.), Ausmittelung d. Quecksilbers in Vergiftungsfällen 369.
Vloten, siehe: Van Vloten.
Voelcker (J. A.) u. (E. W.), Zus. zweier Absätze aus Wasserleitungsröhren 446.
Vogel (H.), Denitrierende Bakterien 800.
Vogel (J. H.), Die Verwertung d. städtischen Abfallstoffe [645].
Vogel (J. H.) u. Haefcke (H.), Quantitative Best. d. Kalis 319.
Vogel (O.), Meteoreisen 559.

Vogtherr (M.), Vorprüfung v. Butter u. Fetten 688.
Voit (E.), Die unterste Grenze d. Stickstoffgleichgew. 744.
Volquartz, Spindel mit Korrektionsskala 226.
Vorländer (D.) u. Hobohm (K.), Einw. v. Benzaldehyd auf Diäthylketon 94. — Kondensation v. Ketopentamethylen mit Aldehyden 481.
Votoček (E.), Carbazolderivv. 490.
Vrba (K.), Krystallform des Kaliumfluoplumbates $3KF.HF.PbF_4$ 650.
Vuaflart, siehe: Planchon.
Vulpius, Eucaïn u. Cocaïn 121.
Vulpius (G.), Haltbarkeit einiger Arzneimittel 945.

W. (C.), Bleischeidung der Melasse nach Kassner 520.
Wacker (L.), Eine neue Hydroxylierungsmethode in d. Anthrachinonreihe 789.
Wagner (E.), Quantitative Analyse durch Elektrolyse 58. — Nachw. des Taumellolchs im Roggenmehl 213. — Zinkanalyse betreffend 450.
Wagner (F.), Hopfendüngungsverss. 197.
Walden (P.), Optisch-isomere Verbb. 333. — Optische Drehung stereoisomerer Verbindungen 617. — Einfl. d. Bindung auf d. optische Drehungsvermögen 881.
Walder (F.), siehe: Täuber (E.).
Walker (J.) u. Appleyard (J. R.), Absorption verd. SS. durch Seide 768.
Walker (J.) u. Henderson (J.), Elektrolyse v. Kaliumalloäthylcamphorat 176.
Walker (J. W.), Einw. v. Formaldehyd auf Phenylhydrazin 665. 732. — Elektrolyse d. Salze v. Monohydroxyss. 700.
Walker (M. S.), siehe: Morse (H. N.).
Wall (E. J.), Farbenphotographie 372.
Wallach (O.), Kondensationsprodd. cyklischer Ketone u. Synthesen innerhalb d. Terpengruppe 246.
Wallach & Co. und Schweitzer (E.), Entfernen von Mineralölflecken aus Geweben 1071*.
Waller (E.), Analyse v. Chromerzen 362.
Walter (J.), Erklärung der Sandmeyer'schen Rk. 131.
Walter (K.), Bedeutung d. Formalins 119.
Walther (R.), Einw. v. Orthoameisenäther auf primäre aromatische Amine 291. — Reduktion mittels Phenylhydrazin 293. — Ein neuer Kühler 457.
Waltke (W.) & Co., Technische Methode zur Best. d. freien Fettss. in Fetten und Ölen 323.
Warren (H. N.), Darst. v. Lithium 337. — Darst. v. Bor 603. — Darst. v. Bleisuperoxyd 887.
Warweke, siehe: Van Warweke.
Washington (H. S.), Trachyte von Ischia 54.
Wassiljew, Eiweifsbest. im Harn 1012.
Watson, siehe: Loveland.
Wedekind (E.), Synthese des Diphenyltetrazols 538.
Weger (M.), Siccative 766.
Wegscheider (R.), Phenylhydrazon und Oxim des Protokatechualdehyds 95. — Theorie d. Esterbildg. 1096.
Weidel (H.), γ-Acetacetylchinolyl 735.
Weigmann (H.), Stand der bakteriolog. Forschung auf milchwirtschaftlichem Gebiete 111. — Stand d. bakteriolog. Forschung auf d. Gebiete d. Käsereifungsprozesses 112.
Weil (H.), Konst. d. Farbbasen d. Triphenylmethanreihe 243.
Weilandt (H.), siehe: Krafft (F.).
Weinschenk (E.), Epidot u. Zoisit 311. — Minerallagerstätten d. Grofs-Venedigerstockes 508. — Dilute Färbung d. Mineralien 750.
Weisberg (J.), Ursprung d. Kiesels. in d. Inkrustationen u. d. Niederschlägen d. Zuckerfabriken 916.
Weise, siehe: Kornacher (F.).
Weiske (H.), siehe: Wicke (A.).
Weifs, Butterprüfung 71. — Beurteilung v. Fetten nach quantitativen Methoden 814. — Volumdifferenz 818.
Weifs (J.), Darst. v. Bleichfl. 616*.
Weifse (K.), Einführung eines vierten Radikals an Stelle v. Hydroxyl in das Triphenylcarbinol 174.
Wender (N.), Prefshefe d. Handels 641.
Wenghöffer (L.), Thiol 944.
Went (F. A. F. C.), Schwefelkohlenstoffbildg. durch Schizophyllum lobatum 113.
Went (F. A.), Schwefelkohlenstoffbildg. durch Schizophyllum lobatum 939.
Werenskiold (F.), Laub als Futter 445.
Wesbrook (F. F.), Virulenz aërober u. anaërober Cholerakulturen 114.
Wesenberg (G.), Brauchbarkeit d. Gerber'schen acidbutyrometrischen Methode zur Milchfettbest. 70.
Weyland (J.), Formaldehydgelatine 550.
Wharton (F. M.), siehe: Frankland (P.).
Wheeler (H. L.), Diacidanilide 972.
Wheeler (H. L.) u. Boltwood (B. B.), Einw. v. Säurechloriden auf d. Silbersalze d. Anilide 81.
Wheeler (H. L.) u. Mac Farland (B. W.), Quecksilbersalze d. Anilide 352.
Whitney (W. R.), Chromsulfatverbb. 148.
Wiborgh, Termofen 697.
Wichmann, siehe: Goerlich.
Wicke (A.) u. Weiske (H.), Ausnutzung d. Nährstoffe im Futter 390. — Verss. über d. Einflufs steigender Fettbeigaben auf d. Stickstoffumsatz u. Ansatz im tierischen Organismus 746.

Widman (O.), Gruppe v. Phenyloxytriazolen 488. — Hydroxytheophyllin 489.
Wild (W.), siehe: Engler (C.).
Wildermann (M.), Dissociationsgrad v. Elektrolyten bei 0° 330.
Wiley (H.), siehe: Ewell (E. E.).
Wiley (H. W.) u. Ewell (E. E.), Best. d. Laktose in d. Milch 68.
Will (H.), Reinzüchtung v. Hefe 633.
Willgerodt (C.), Rationelle Darstellungsweisen v. Jodverbb. 244. — Darst. d. Diphenyljodiniumjodides 886.
Williams (R. P.), Elektrolytische Darst. v. Bleiweifs 370.
Williamson (S.), siehe: Purdie (Th.).
Willstätter (R.), Tropinon u. Nortropinon 301. — ψ-Tropigemin 431. — Einw. v. Brom auf Tropinon 845. — Bildg v. ψ-Tropigenin 845. — Ein Isomeres d. Cocaïns 845. — Darst. v. Pseudotropin durch Tropin 1069*.
Windisch (K.), Best. d. Extraktes v. Most u. Süfsweinen, Fruchtsäften, Likören, Würze u. Bier 853.
Windisch (W.), Nachw. sehr geringer Mengen v. Fluor im Bier 60. — Fluorammonium in d. Brauerei 141.
Winkler (C.), Einfl. d. Wasserdampfgehaltes saurer Gase auf deren Vegetationsschädlichkeit 503.
Winogradsky (S.), Mikrobiologie d. Nitrifikationsprozesses 636.
Winternitz (H.), Chemie d. Muskels 897.
Winterstein (E.), Das Oxim d. salzsauren Glucosamins 85.
Winterstein (E.), siehe: Schultze (E.).
Winther (Ch.), Optisches Verh. d. Äpfelsäure 22.
Winton (A. L.), Ammoniummolybdatlsg. 58.
Wischo (F.), Melilotol 540. — Rutin 591.
Wislicenus (H.), Aktivierte Metalle 772.
Wittlin (J.), Umänderung v. Thyrothrix tennis in ein Milchsäurebakterium 635. — Bakteriolog. Unters. d. Mineralquellen d. Schweiz 1124
Wöhler (L.), siehe: Meyer (V.).
Wohlgemuth, siehe: Minguin.
Wohltmann (F.) u. Kratz (H.), Boden aus Kamerun, Senegambien u. Deutsch-Ostafrika 1045.
Wolf (C. G. L.), siehe: Ruhemann (S.).
Wolff (F.), siehe: Königs (W.).
Wolffenstein (R), Stereoisomere Coniine 495.
Wolffenstein (R.), siehe: Levy (L.
Woods, siehe: Phelps.
Woolcott (G. H.), siehe: Meldola (R.
Wray (E.), siehe: Meldola (R.).
Wróblewski (V.), Wachstum einiger pathogener Spaltpilze auf d. Nebennierenextraktnährböden 940.
Wyrouboff (G.), Krystallform d. Lävoglucosans 342.
Wyrouboff, Periodische Klassifikation d. Elemente 522.

Xhonneux (P.), Wrkg. d. Essigs. a. Zuckerlsgg. 326.

Young (G.), Phenyloxytriazole 1104.

Zaleski (S. S.), Best. d. Kohlens. in beliebiger Tiefe wenig zugänglicher Behälter v. Säuerlingen 715.
Zaloziecki (R.), Untersuchungsmethoden in d. Petroleumindustrie 454. — Veränderlichkeit d. gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe 725. — Best. d. spez. Gew. d. Fll. 770.
Zecchini (M.), Verh. d. Thomasschlacke u. anderer Phosphote gg. verschiedene Citratlsgg. 63.
Zechnissen (H.), Verdauungsenzyme in Cystenfll. 1125.
Zellner (J.), Rapinsäure 288.
Zelinsky (N.) u. Krapiwin (S.), Elektrolytischer Zustand d. Lsgg. v. Salzen und einiger Säuren in Methylalkohol 991.
v. Zeyneck (R.), siehe: Ludwig (E.).
Ziegenbein (H.), Alkaloide v. Corydalis cava 792.
Ziegler (E.), siehe: Auwers (K.).
Zielstorff (W.), siehe: Kellner (O.).
Zincke (Th.), Azimidoverbb. 162.
Zincke (Th.) u. Francke (B.), Einw. von Salpeters. auf Bromprotocatechus. 1096. — Bromprotocatechuss. 1099.
Zincke (Th.) u. Helmert (B.), Azimidouramidobenzoësa. und Azimidobenzoës. 162.
Zjemjatschensky (P.), Glaukonit [illegible]
Zoppellari (J.), s. Carrara (G.).
Zschimmer (E.), Die Hyacinthe d. Gipse des Röth bei Jena 54.
Zuntz (N.), Erhaltung d. Energie im Tierkörper 390.

II. Sachregister.

Abfallstoffe, städtische, Verwertung (Vogel) [645].
Abietinsäure, Krystallform (Graber) 658.
Absorption (Lachaud) 229. 913. — Durch Basen (Lachaud) 913.
Absorptionseigenschaften der Ackererde (Lachaud) 913.
Absätze aus Wasserleitungsröhren (Voelcker) 446.
Abwässer, elektrolytische Reinigung (Hargreaves) 503. — d. Fabriken (Benedict) [951]. — Klärung (Frank) 747 — Reinigung (Schmidt) 614*; (Grether) 1042. — Reinigungsanlage, System A. Proskowetz, in der Zuckerfabrik Sokolnitz (Strohmer u. Stift) 217.
Acenaphten (Hodgkinson) 179.
Acetacetylchinolyl (Weidel) 735.
Acetacetylpyridyl (Micko) 734.
Acetal (Rivals) 346.
Acetaldehyd (Mozdzynski) 159.
Acetaldehydphloroglucid (Councler) 486.
Acetamidochinolin (Claus u. Setzer) 180.
Acetate, Reinigung (Scott u. Henderson) 375*.
Acetazimidobenzoësäure (Zincke u. Helmert) 165.
Acetbenzanilid (Wheeler u. Mac Farland) 353.
Acetessigester, Kondensation mit Benzil (Japp u. Lander) 354. — Natriumderivv. (Michael) 344. — Tautomerie (Traube) 343.
Acethydrazid (Curtius u. Hofman) 427.
Acetobromisophtalsäure (Zincke u. Francke) 1099.
Acetoglutarsäureester, Reduktion (Fichter) 1021.
Aceton, Best. (Geelmuyden) 761; im Harn (Argenson) 811.
Acetonurie (Hirschfeld) 394.
Acetonylacetylhydrazin (Curtius und Hofman) 428.
Acetondicarbonsäureisobutylester (Petrenko-Kritschenko u. Arzibascheff) 822.
Acetonylisophtalhydrazin (Davidis) 731.
Acetonylterephtaldihydrazid (Davidis) 732.
Acetonylterephtalhydrazinäthylester (Davidis) 732.
Acetonitril (Ahrens) 781.
Acetophenol, Einw. von Benzaldehyd (v. Kostanecki u. Rossbach) 155; von Furol (v. Kostanecki u. Podrajansky) 871.
Acetophenoncarbonsäure, Einw. v. Glykokoll (Gabriel u. Giebe) 1094.
Acetophenonhydrazon (Walker) 666.
Acetophenonphenetitid, Darst. (Valentiner u. Schwarz) 856*.
Acetophenonpinakon, Krystallform (Riva) 287.
Acetophenyläpfelsäure (Ruhemann und Wolf) 876.
Acetoxim (Scholl u. Matthaiopoulus) 245.
Acetoxylapachon (Hooker) 788.
Äthoxypropylisochinolin (Albahary) 1062.
Acetoxytrimethylbernsteinsäure (Auwers u. Campenhausen) 236.
Acetphenylsemicarbazid (Widman) 489.
Acetylacetonamidoguanidinnitrat, Krystallform (Dralle) 658.
Acetylamidoantipyrin (Knorr u. Stolz) 1029.
Acetylaminophenylsulfid (Kehrmann und Bauer) 1030.
Acetylbiuret (Ostrogovich) 91.
Acetyldicyanessigsäureäthylester (Guinchant) 79.
Acetyldicyanessigsäuremethylester (Guinchant) 79.
Acetyldidurochinon (Rügheimer u. Hankel) 871.
Acetyldihydrophenanthrophenazin (Hinsberg u. Garfunkel) 919.
Acetylen, automatischer App. zur Erzeugung (Castellani) 417. — Beleuchtung (Trouvé) 278. — Darst. u. Verbrennung (Brandstätter) 412. — Einw. auf Eisen, Nickel u. Kobalt (Moissan und Mouren) 78. — ein Elektrolyt (Bredig u. Usoff) 820. — explosive Eigenschaften (Berthelot u. Vieille) 917. — explosive Gemenge mit Luft (Clowes) 342. — explosive Mischungen (Clowes) 1007. — eine Kohlenstoff-Wasserstoffs. (Harpf) 79. — Leit-

fähigkeit v. Lsgg. in W. (Jones u. Allen) 5; (Jones) 462. — Nachw. kleiner Mengen in d. Luft (Clowes) 342. — Nachw. in d. Luft (Clowes) 1007.
Acetylentetracarbonsäuräthylester (Bischoff) 82.
Acetylentetracarbonsäureester (Bischoff) 18. 80. 345. 346.
Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester (Bischoff) 81.
Acetylgerbsäure (Schiff) 1049.
Acetylisobutylbernsteinsäureester (Auwers u. Schiffer) 586.
Acetylisovaleranilid (Wheeler) 973.
Acetylmethylisindazol (Auwers, Ewing u. Sondheimer) 35.
Acetylnitrobenzylidenphenylhydrazon (Walther) 294.
Acetylnormalbutyranilid (Wheeler) 972.
Acetylpalmitanilid (Wheeler) 973.
Acetylpropionanilid (Wheeler) 972.
Acetylpeonol (Friedländer u. Rüdt) 357.
Acetylquercetin (Perkin) 971.
Acetylscoparin, Krystallform (Blumrich) 658.
Achroodextrin (Prior) 86. 907.
Achroodextrin im Honig (Künnmann und Hilger) 477.
Acidbutyrometrie (Grether) 516. — Abmefsvorrichtungen (Saggau) 453.
Acidum agaricinicum (Körner) 944.
Ackererde, Absorption (Lachaud) 913.
Ackererden, Best. des Salpeterstickstoffs (Kuntze) 1133. — Unters. (Komers) 1130.
Acylmalonsäureester, Verh. gegen Phenylhydrazin (Schott) 822.
Acylsuperoxyde, Einw. auf reduzierende Körper (Vanino u. Thiele) 422.
Adenylsäure (Kossel u. Neumann) 46.
Adiabatische Volumänderungen an Lsgg. (Rogóyski u. Tammann) 76.
Adipamsäure (Etaix) 1091.
Adipinsäure (Etaix) 1090. — Krystallform (Brugnatelli) 341.
Adipinsäurereihe, Synthese (Montemartini) 888.
Adonin (Kromer) 590.
Adonis aestivalis, Glykosid (Kromer) 590.
Adular (Traube) 130.
Äpfelsäure, Nachw. (Berg u. Gerber) 805. — optisch aktive (Purdie und Williamson) 22. — optisches Verh. (Winther) 22. — Unterscheidung u. Trennung (Lindet) 132.
Äscher, chemische Natur (v. Schroeder u. Schmitz-Dumont) 278.
Äschern (Haenlein) 611.
Äthanoxypinakonan (Beckmann) 296.
Äther, alkoholfreier, Gewinnung (Fritzsche) 720*. — Einw. d. Lichtes (Richardson u. Fortey) 823. — Gröfse d. Kraft im Zustande d. Narkose (Dreser) 993. — Rkk. mit Phosphors. (Berthelot u. André) 625.
Äthoxyarachinsäure (Baczewski) 727.
Äthoxybenzalacetophenon (v. Kostanecki u. Schneider) 486.
Äthoxybenzaldiacetophenon (v. Kostanecki u. Rossbach) 155.
Äthoxybutylamin (Luchmann) 152.
Äthoxybutylphenylthioharnstoff (Luchmann) 152.
Äthoxychinolinchlormethylat (Claus und Mohl) 737.
Äthoxychinolinjodmethylat (Claus u. Mohl) 737.
Äthoxyläthylmalonester (Bischoff) 82.
Äthoxyphenylsuccinimid, Krystallform (Scacchi) 286.
Äthylacetylentetracarbonsäureester (Bischoff) 82.
Äthyladinpinsäure (Montemartini) 889.
Äthylalkohol, Nachw. (Klar) 852.
Äthylallylcarbinol, Ester (Fournier) 468.
Äthylallylessigsäure (Hjelt) 537.
Äthylanemonin (Meyer) 303.
Äthylanisbydroxamsäure, Krystallform (Lossen) 654.
Äthylbenzoësäure (Giebe) 1103.
Äthylbenzonitril (Giebe) 1103.
Äthylbenzoylchlorid (Giebe) 1103.
Äthylbenzureïd (Giebe) 1103.
Äthylcymol (Bouveault) 92.
Äthyldesmotroposantonigsäure, Krystallform (Brugnatelli) 777.
Äthyldidurochinon (Rügheimer u. Hankel) 870.
Äthylen, Best. in Gasgemischen (Fritzsche) 600. — Einw. v. Li (Guntz) 287.
Äthylen, Veränderlichkeit (Zaloziecki) 725.
Äthylendiäthyldiamin (Ristenpart) 1102.
Äthylendixylenoläther (Schrader) 1052.
Äthylformylphenylhydrazin (Freer u. Sherman jr.) 469.
Äthylglutarsäure, Derivate (Auwers und Titherley) 584.
Äthylidentrimethylen (Gustavson) 574.
Äthlisodesmotroposantonin, Krystallform (Brugnatelli) 776.
Äthylmaleïnaminsäure (Piutti u. Giustiniani) 347.
Äthylmaleïnimid (Piutti u. Giustiniani) 347.
Äthylmerkaptomethylpenthiazolin (Luchmann) 153.
Äthylmethylglutarsäure (Montemartini) 889.
Äthylmethylphenyldiketohydrinden (Blank) 1050.
Äthylnatriumacetylhyposulfonat, Krystallform (Boeris) 286.
Äthyloxalylchlorid, Einw. auf aromatische Kohlenwasserstoffe (Bouveault) 27. 91.
Äthylpentadecylketon (Bertrand) 288.
Äthylphenacylcyanessigsäure (Klobb) 354
Äthylphenanthridin (Pictet u. Hubert) 42.
Äthylphenylbenzenylhydrazidin (Engelhardt) 1106.

Äthylphenylhydrazone (Van Ekenstein u. de Bruyn) 705.
Äthylphenyloxytriazol (Widman) 489.
Äthylpiperylalkingoldchlorid, Krystallform (v. Kraatz) 659.
Äthylpyridinchloridchloroplatinat, Krystallform (Pelikan) 657.
Äthylpyriphlorondiäthyläther (Moldauer) 729.
Äthylresorcyls., Konst. (Gregor) 96.
Äthylsalicylidencampher (Minguin) 381.
Äthylsaligenylcampher (Minguin) 590.
Äthylthiobenzamid (Giebe) 1103.
Äthyltolhydroxamsäure, Krystallform (Lossen) 654.
Äthylvalerolakton (Hjelt) 537.
Affinage der Metalle durch Elektrolyse (Tommasi) 518.
Affinität, Mitwirkung bei d. Auflösungsvorgange (Tolloczko) 620.
Aiodin (Schaerges) 945.
Akkumulatoren, Theorie (Liebenow) 409.
Akonitin, Einw. v. Methylalkohol (Dunstan, Tickle u. Jackson) 791.
Akridon, eigentümliche Bildg. (Pictet und Hubert) 43.
Aktivierte Metalle (Wislicenus) 772.
Aktivität, optische (Frankland u. Wharton) 700.
Alapurin (Beckurts) 520.
Alaun, Gehaltsbest. (Vitali) 1134. — Nachweis in Mehl u. Brot (Van der Plancken) 563.
Alaune stickstoffhaltiger Basen (Orlow) 590.
Albite v. russischen Fundorten (Glinka) 509.
Albumin, Desamidierung (Schiff) 183. —
Albumin, Funktionen als Fixiermittel für Farben auf Baumwolle (Flintoff) 142.
Albumose, Wrkg. subkutaner Injektionen (Heymann) 51.
Albumosen, Beziehungen zur passiven Immunisierung (Freund u. Grosz) 396.
Aldazine (Davidis) 1104.
Aldehyd, Best. in alkoholischen Fll. (Rieter) 368. — Einw. v. Natrium (Freer) 473.
Aldehydcitrazinsäure (Sell) 974.
Aldehyde, aliphatische, Einw. v. Salpeters. (Ponzio) 83. — aromatische (Bouveault) 378. 779. — Kondensation mit Phloroglucin (Councler) 485.
Aldehydoaldolbenzoat (Freer) 473.
Aldehydsäuren, Tautomerie (Liebermann) 828.
Aldosen (Davidis) 1104.
Aldoxime, Umwandlung in Nitrile (Minunni u. Vassallo) 38.
Algen, Ernährung (Molisch) 496. — Giftwirkung chem. Substanzen (Bokorny) 673.
Alizarin (Wacker) 790.
Alizarincyanine, Darst. aus Anthrachinonderivv. mittels Überchlors. (Farbenfabr.) 648*.
Alkalicarbonat, Gewinnung aus Abfalllaugen (Offene Handelsges.) 279*.
Alkalicyanide, Darst. (Hood und Salamon) 768*.
Alkalien, Best. in feuerfesten Materialien (Reinhardt) 265. — Darst. (Main u. Donald) 456*.
Alkalimetaarsenite (Müller) 335.
Alkalimetaborate (Müller) 335.
Alkalimetrie (Küster) 1130.
Alkalisalze, Isomorphismus (Krickmeyer) 993.
Alkalisilikat, Gewinnung (Reich) 952*.
Alkalixanthogenate, Bildungsgeschwindigkeit (Moro) 332.
Alkaloid v. Aconitum heterophyllum (Jowett) 740. — aus Kopsia flavida (Van den Driefsen Mareeuw) 451.
Alkaloide, Alaune (Orlow) 590. — d. Coca u. Belladonna, Konst. (Gassmann) 543. — d. Cocablätter, Best. (Gunn) 1012. — v. Corydalis (Schmidt; Ziegenbein) 792. — d. Lupinensamen (Schmidt) 668. — neues Reagens (Jaworowski) 321. — quantitative Isolierung (Kippenberger) 761.
Alkaloidlösungen, titrimetrische Wertbest. (Kippenberger) 762.
Alkohol, Best. in Essenzen (Hefelmann) 932. — Denaturierung (Jacquemin) 603.
Alkohole, Einw. von Quecksilberchlorid (Fonzes-Diacon) 288. — Farbe (Spring) 75.
Alkoholgärung (Biourge) 109.
Alkoholhydratfrage (Barendrecht) 534.
Alkylcampher, aromatischer (Minguin) 590.
Alkylenchinoliniumbasen (Claus u. Mohl) 737.
Alkyljodide, Einw. auf Hydroxylamin (de Bruyn) 628.
Allentricarbonsäureäthylester (Goldschmiedt u. Knöpfer) 727.
Allentricarbonsäureester (Goldschmiedt u. Knöpfer) 728.
Alloxantin, Rkk. (Ritthausen) 827.
Alloxurkörper, Ausscheidung im Harn (Futcher) 1125. — Bedeutung im Eiweißstoffwechsel (Hillebrecht) 1124. — Best. (Laquer) 1065.
Allyläthylmalonsäure (Hjelt) 537.
Allylalkohole, sekundäre, Ester (Fournier) 468.
Allylcyanamid, Alaun (Orlow) 591.
Allylmethylnitramin (Umbgrove u. Franchimont) 704.
Allylnaphtylsulfon (Troeger und Artmann) 299.
Allylphenylhydrazone (Van Ekenstein und de Bruyn) 705.
Allylpropylessigsäure (Hjelt) 537.
Allyltrinaphtylsulfon (Troeger u. Artmann) 299.
Aloë, Nachw. in Gemischen (Kremel) 365. — Regaens zum Nachw. (Apéry) 805.

Aloïn, Verb. mit Formaldehyd (Merck) 279*.
Alpenbutter 194.
Alphylalkyltoluylendiamine, symmetrisch substituierte, Darst. (Farbenfabriken) 912*.
Aluminium (Moissan) 1084. — Amalgam (Konowalow) 338. — Analyse (Handy) 880. — Einwrkg. v. Quecksilbersalzen (Richards) 530. — Doppelsulfide mit anderen Metallen (Péniakoff) 72*. — Schmelzpunkt (Holman, Lawrence und Barr) 336. — Verflüchtigung (Moissan) 702. — Verhalten zu Ammoniumverbb. (Göttig) 414. — Verkupferung (Margot) 139. (Neesen) 140.
Aluminiumalkoholate (Hillyer) 468.
Aluminiumamalgam (Biernacki) 1085.
Aluminiumcarbid (Moissan) 1082.
Aluminiumchlorid, Wrkg. (Freund) 734.
Aluminiumlegierungen, Darst. auf chem. Wege (Combes) 338.
Amanita muscaria, rotes Pigment (Griffiths) 306.
Amanitin (Griffiths) 306.
Ameisensäure, Konst. einiger Derivv. (Freer u. Sherman jr.) 468. — Verdampfungswärme (Marshall) 231.
Amid, Ersatz v. Carboxyl in mehrbasischen Säuren (Curtius u. Clemm) 95.
Amide, Einw. d. Hypochlorite und Hypobromite (Hoogewerff u. Van Dorp) 587. — Konst. (Lachman) 480.
Amidoäthylbenzoësäure (Giebe) 1103.
Amidoammoniumbasen, aromatische, Darst. (Farbwerke) 1069*.
Amidoantipyrin (Knorr u. Stolz) 1029. — Kondensationsprod. (Knorr u. Stolz) 1029.
Amidoarachinsäure (Baczewski) 727.
Amidoazobenzol, Reduktion durch Phenylhydrazin (Walther) 294.
Amidobenzaldehyd, Darst. (Geigy & Co.) 222*. 613*.
Amidobenzaldehydin (Hinsberg u. Koller) 160.
Amidobenzophenon (Sondheimer) 39.
Amidobenzylamine (Busch) 97.
Amidobenzylanilin, Darst. (Farbwerke) 952*.
Amidobenzylanisidin (Schilling) 1061.
Amidobenzylformylanisidin (Schilling) 1061.
Amidobenzylidenphenylhydrazon (Walther) 295.
Amidobenzylphenylendiamin (Poller) 1060.
Amidocarbostyril (Claus u. Setzer) 179.
Amidocarboxamidobenzoësäure (Zincke u. Helmert) 164.
Amidochinolin (Claus u. Setzer) 179.
Amidochlorphenylphosphinsäure (Michaelis) 1119.
Amidodinitrochinolin (Claus u. Dewitz) 430.
Amidodimethylchinolin (Fraenkel) 878.
Amidodiphenylamin, Oxydationsprodukte (Fischer u. Dischinger) 291.
Amidoguanidin, Derivv. (Pellizzari) 892.
Amidoimidodiphosphorsäure (Stokes) 967.
Amidomethoxyphenazin (Fischer) 540.
Amidonaphtalindisulfosäure (Paul) 909.
Amidonaphtoläther (Paul) 1057.
Amidonaphtolmonosulfosäure (Friedländer u. Rüdt) 298.
Amidonaphtolsulfonsäure (Täuber u. Walder) 876.
Amidonaphtolsulfosäure (Paul) 909.
Amidooxynaphtalinmonosulfosäure (Täuber u. Walder) 876.
Amidophenoläther (Haeussermann u. Teichmann) 154.
Amidophenole, Kondensationsprodd. (Baseler chem. Fabrik) 613*.
Amidophenyldihydrochinazolin (Paal und Poller) 1059. — Synthese (Kromschröder) 1059. 1060. (Kromschröder; Poller) 1060.
Amidophenylglycin, Darst. (Farbwerke) 1048*.
Amidophenylguanidin (Pellizzari) 892.
Amidophenylimidobuttersäuremethylester (Hinsberg u. Koller) 160.
Amidophenyltetrahydrochinazolin (Poller) 1060.
Amidophenyltolylamin (Fischer) 540.
Amidopyridinchloroplatinat, Krystallform (Pelikan) 657.
Amido-symm.-naphtazin (Fischer u. Albert) 877.
Amidotolylguanidin (Pellizzari) 892.
Amidouramidobenzoësäure (Zincke u. Helmert) 164.
Amidoveratrumsäure (Zincke u. Francke) 1100.
Amine mit demselben aliphatischen Radikal, Best. d. Komponenten (Gassmann) 628. — aromatische, Einw. v. Halogenschwefel (Edinger) 1100; Kondensation mit Hydrolen (Prud'homme) 157. — Bildung aus Nitrilen durch Elektrolyse (Ahrens) 781. — d. Fettreihe, halogenisierte (Luchmann) 152. — gemischte, aliphatische, sekundäre (Stoermer und v. Lepel) 866. — primäre, aromatische, Einw. von Orthoameisenäther (Walther) 291.
Aminoacetacetylchinolyl (Weidel) 735.
Aminobenzoësäure, Einw. auf Trichlorchinon (Astre) 780.
Aminodioxynaphtalin (Kehrmann u. Hertz) 94.
Aminodiphenylchinoxalin (Hinsberg) 921.
Aminolauronsäure (Noyes) 974.
Aminomethylheptan (Errera) 892.
Aminonaphtochinon, Oxim (Kehrmann u. Hertz) 94.
Aminooxybenzoësäure (Diepolder) 351.
Aminooxychinoxalincarbonsäure (Hinsberg) 921.
Aminophenol (Diepolder) 351. (Meldola, Woolcott u. Wray) 778.

Aminophenoxazoncarbonsäure (Diepolder) 351.
Aminophenyläther (Ullmann) 538
Aminophenylätheroxybenzoës. (Haeussermann u. Bauer) 868.
Aminophenylsulfid (Kehrmann und Bauer) 1030.
Aminotolylphenylsulfon (Hinsberg u. Himmelschein) 834.
Aminozimmtsäure, Einw. auf Trichlorchinon (Astre u. Stévignon) 780.
Ammoniacum (Dieterich) 124.
Ammoniak, Best. im Tabak (Vedrödi) 367. — Darst. (Goerlich & Wichmann) 616*; aus stickstoffhaltigen Substanzen (Pieper) 696*; aus Stickstoffoxychloriden od. Stickoxyden (Raschen u. Brock) 375*. — Gewinnung aus Abfalllaugen (Offene Handelsgesellsch.) 279*.
Ammoniakausscheidung (Rumpf) 308.
Ammoniakbenzinseife, neue (Fuchs und Schiff) 714.
Ammoniakgas, Verbrennung (Brandstätter) 411.
Ammoniakstickstoff, Best. in Ammoniaksuperphosphaten 318. — Vork. im Urgestein (Erdmann) 360.
Ammoniumalaun (Krickmeyer) 993.
Ammoniumantimoniomalat (Henderson u. Barr) 957.
Ammoniumantimoniomucat (Henderson u. Barr) 957.
Ammoniumazofarbstoffe, Darst. (Farbwerke) 984*.
Ammoniumchlorid, neutral reagierendes (Rump u. Lehners) 574.
Ammoniumcitratlösung, Best. d. Neutralität (Lord) 62.
Ammoniumhyponitrit (Hantzsch u. Kaufmann) 996.
Ammoniummolybdatlösung, modifizierte (Winton) 58.
Amylalkohol, Wirkg. d. Lichtes (Richardson u. Fortey) 777.
Amylphenylhydrazone (Van Ekenstein u. de Bruyn) 705.
Analcim, Konst. (Lepierre) 53.
Analysen, gegenwärtige Genauigkeit (Dewey) 878.
Analyse, qualitative (Alvarez u. Jean) 513; Anleitung (Schmidt) [718]; anorgan. u. organ. Verbb., Handbuch (Classen) [719]. — quantitative, durch Elektrolyse (Wagner) 58. (Heidenreich) 316.
Analysenmethoden, einheitliche (v. Jüptner u. Ahrens) [911].
Anatas (Lacroix) 313.
Andalusitgruppe, Aufschliefsung (Jannasch) 265.
Anemonin (Meyer) 303.
Anemonindihydrazidhydrazon (Meyer) 303.
Anemonolsäure (Meyer) 304.
Anemonsäure (Meyer) 303.
Anethol (Grimaux) 290. — Isomere (Moureu) 378.
Angelikaöl (Ciamician und Silber) 435. (Giordani) 1110.
Anhaloniumalkaloide (Ewell) 433.
Anhydracetonbenzil (Japp u. Lander) 171.
Anhydracetonbenzilcarbonsäure (Japp und Lander) 172.
Anhydrobenzillävulinsäure (Japp u. Murray) 707.
Anhydrocamphoronsäure (Bredt, Arntz u. Helle) 542.
Anhydrocamphoronsäuremethylester (Bredt, Arntz u. Helle) 542.
Anhydrodiamidobenzophenon (Sondheimer) 39.
Anhydrodihydroxyhydrolapachol (Hooker) 789.
Anhydroglykopyrogallol (Friedländer und Rüdt) 357.
Anilide, Einw. v. Säurechloriden auf die Silbersalze (Wheeler u. Boltwood) 31. — Quecksilbersalze (Wheeler u. Mac Farland) 352.
Anilidoaposafranin (Fischer u. Dischinger) 292.
Anilidoarachinsäure (Baczewski) 727.
Anilidomethylphenyldiketohydrinden (Blank) 1050.
Anilin, Doppelverbb. mit Metallsalzen (Schröder van der Kolk) 351.
Anilinphenylphosphinsäure (Michaelis) 1118.
Anilverbindungen, Rkk. u. neue Isomere (v. Miller u. Plöchl) 424.
Anisalcampher (Minguin) 381.
Anisaldehyd (Bouveault) 378.
Anisaldehydhydrazon (Bouveault) 380.
Anisbenzhydroxamsäure, Krystallform (Lossen) 655.
Anisenylamidoximäthyläther, Krystallform (Lossen) 655.
Anishydroxamsäure, Krystallform (Lossen) 654.
Anisidincitronensäure, Darst. (v. Heyden) 1016*.
Anisöl (Duyk) 795.
Anisol, Einw. v. Anilin (Bouveault) 378.
Anisoylcarbonsäure (Bouveault) 92. 378.
Anisursäure, Wärmewert (Stohmann und Schmidt) 8.
Anisyldiäthylphosphin (Michaelis) 1119.
Anisyldihydrochinazolin (Paal und Poller) 1059. (Schilling) 1061. — Synthese (Schilling) 1060. 1061.
Anisylphosphinige Säure (Michaelis) 1119.
Anisylphosphinsäure (Michaelis) 1119.
Anisyltetrahydrochinazolin (Busch) 99. (Schilling) 1061.
Anstrich für Metallgegenstände (Hohenberg) 696*.
Anstrichfarbe, talg- und zinkhaltige (Lintock) 1144*.
Anstrichfarben (v. Brenner) 567*.

Anthracen, Prüfung (Bassett) 132.
Anthrachinonreihe, neue Hydroxylierungsmethode (Wacker) 789.
Anthranol (Haller u. Guyot) 300. — Krystallform nach Gill (Orndorff u. Bliss) 249.
Antiarigenin (Kiliani) 591.
Antiarin (Visser) 437. (Kiliani) 591.
Antiarol (Kiliani) 591.
Antiaronsäure, Lakton (Kiliani) 591.
Antiarose (Kiliani) 591.
Antidiacetbernsteinsäureester (Knorr) 1019.
Antidiazophenolcarbonsäure (Hantzsch u. Davidson) 167.
Antidiazophenolcyanid (Hantzsch u. Davidson) 167.
Antimon, Best. in Erzen, Metallen etc. (Clark) 205. — Trennung v. Quecksilber (Jannasch u. Heidenreich) 717.
Antimonfluorür, Verbb. (Froelich) 72*.
Antimonit (Liversidge) 753.
Antimonsulfid, krystallisiertes (Mourlot) 414.
Antimontrichlorid, Einw. v. NO_2 (Thomas) 413.
Antipepton (Balke) 743.
Antiphenylpyridylketoxim (Jeiteles) 735.
Antipyrin, Additionsprodukt mit Benzoylchlorid (Knorr u. Rabe) 1027. — Einw. auf Galluss. (Patein u. Dufau) 779; auf Körper mit 3 Phenolhydroxylen (Patein u. Dufau) 779. — Konst. Knorr) 1027. — Pseudojodalkylate (Knorr, Giese und Labes) 1025. — Rk. (Beuttner) 133. — Verbb. mit den Oxybenzoësa. (Patein u. Dufau) 240. — Verb. mit Quecksilberchlorid (Hirsch) 1128. — Verh. gegen Halogenalkyle (Knorr) 1024; gg. Jodmethyl (Knorr, Giese u. Labes) 1025. — Widerlegung der Phenolbetainformel (Knorr) 1026.
Antipyrinchlorbenzoylat (Knorr u. Rabe) 1027.
Antipyrinoxybenzoat (Patein und Dufau) 240.
Antipyrinpseudojodäthylat (Knorr, Giese u. Labes) 1025. 1026.
Antipyrinpseudojodalkylate (Knorr) 1025.
Antipyrinpseudojodmethylat (Knorr) 1026.
Antipyrinsalicylat (Patein u. Dufau) 240.
Antipyrylharnstoff (Knorr u. Stolz) 1029.
Antipyrylurethan (Knorr u. Stolz) 1029.
Antiseptikum (Fritzsche & Co.) 1070*.
Apache, Geologie u. Petrographie (Osann) 55.
Apatit (Liversidge) 753.
Apatite, wechselnde Zus. (Carnot) 554.
Apiol, neues (Ciamician u. Silber) 436.
Apiolaldehyd (Ciamician u. Silber) 437.
Apiolketonsäure (Ciamician u. Silber) 437.
Apophyllensäure, Reduktionsprodd. (Königs u. Wolff) 844.
Apophyllit, Fluorgehalt (A. E. Nordenskjöld) 259.
Aposafranon, Synthese (Kehrmann u. Bürgin) 487.
Apparat, elektrolytischer (Gawalowski) 1075. — für Verss. mit Ozon (Newth) 701.
Apparate für analytische Zwecke, unter hochgespanntem Dampf- oder Gasdruck wirkende (Gawalowski) 639. — gasanalytische (Bleier) 446. — gasometrische, Graduierung (de Koninck) 314.
Aqua acetosa (Feliciani) 130.
Arabinose (Berthelot und André) 1022. — Trennung v. Galaktose (Subaschow) 134.
Arabinosealdazin (Davidis) 1104.
Arabinosebenzhydrazid (Davidis) 1104.
Arachinamid (Baczewski) 727.
Arachinsäure (Baczewski) 727.
Arachinsäureanilid (Baczewski) 727.
Aräometer, neue (Lohnstein) 457.
Arbeitsleistung d. Muskeln (Chauveau) 308.
Arbeitsmethoden der organischen Chemie (Löb) 77.
Argin (Quiroga) 302.
Arginin (Quiroga) 302.
Argon (Ramsay u. Collie) 147. (Mugdan) [1014]. (Brauner) 1179. — Abscheidung (Warren) 337. — in dem Gase aus den Quellen v. Bath (Rayleigh) 147. — Homogenität (Ramsay u. Collie) 572. 916. — Nachw. in d. Gase einer Quelle in Perchtoldsdorf (Bamberger) 927. — im Schlagwetter und im Gas v. Rochebelle (Schloesing fils) 622. — spektralanalytische Unters. (Eder u. Valenta) 651. — Spektren (Kayser) 335. — Stellung unter den Elementen (Ramsay) 335. — Verb. mit W. (Villard) 651.
Armeefilterfrage (Karlinski) 185.
Aromadendrin (Maiden u. Smith) 122.
Arsen, Best. (Dinkler) 851. — quantitative Wirkg. (Loewi) 1040. — Schwefelverb. (Schuller) 774. — Trennung v. Kobalt (Jannasch u. Lehnert) 209.
Arsensäure, Bestimmung mittels Titrierens (Christensen) 61.
Arzneimittel, Haltbarkeit (Vulpius) 945. — neue 398. 1127; Unters. (Aufrecht) 712. — neuere (Aufrecht) 398. 550. 982; Trennung (Reijnen) 218. 640. — spezif. Gewichte und deren Best. (Evers) 1127. — synthetische, Farbenrkk. (Moerk) 600.
Asparagin, aktives, Bildg. (Piutti) 826. — Aluminiumalaun (Orlow) 591. — neue Rk. (Moulin) 132.
Asparaginsäure (Winther) 23. (Tanatar) 153. — Drehung (Marshall) 537.
Asphalt, Vork. von Castro di Volci (Viola) 1130.
Aspidin (Boehm) 1036.
Aspidinin (Boehm) 1037.
Assimilationsvorgang, Funktion des Kalis (Mittelstaedt) 632.
Atisin (Jowett) 740.
Atmung d. Tropenbewohner (Eykman) 632.
Atmungsluft, Wirkg. auf d. tierische Leben (Billings, Mitchell u. Bergey) 1038.

Atombewegung der Elemente (Flawitzky) 231. — intramolekulare (Knorr) 1027.
Atome, Farbe (Lea) 282.
Atomgewichte der Elemente, numerische Beziehungen (Lea) 332; Reihenfolge (Delaunay) 989.
Atomtheorie, Genesis (Debus) 618. 883.
Atropin, Einw. auf Blut u. Lymphe (Spiro) 1040. — Alaun (Orlow) 591. — Drehungsvermögen (Gadamer) 794.
Atroscin (Hesse) 432. — Physiologische Eigenschaften (Königshofer) 433.
Aufbewahrungsgefäfs für Lsgg. flüchtiger Stoffe (Schneider) 953.
Auripigment (Schuller) 774.
Autokatalyse (Donnan) 1077.
Autoklav (Pfungst) 1090.
Azelaïnsäure (Etaix) 1091.
Azelamsäure 1091.
Azide organ. Säuren (Curtius) 427. 731.
Azimidoäthylendicarbonsäure (Zincke und Helmert) 163. 165.
Azimidobenzoësäuren (Zincke u. Helmert) 162. 163.
Azimidouramidobenzoësäuren (Zincke und Helmert) 162. 164.
Azimidoverbindungen (Zincke) 162.
Azine, hydrierte (Hinsberg u. Garfunkel) 919.
Azinfarbstoffe, basische, aus substituierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen. Darst. (Farbenfabriken) 406*. — beizenziehende, Darst. (Farbenfabriken) 983*. — Rote bis violette, Darst. (Farbenfabriken etc.) 1143*. — Rote basische, Darst. (Farbw.) 984*. — aus substit. α_1-β_2-Naphtylendiaminen, Darst. (Farbenfabriken) 406*.
Azinmethandisulfonsäure (v. Pechmann) 835.
Azobenzol, Reduktion durch Phenylhydrazin (Walther) 294.
Azofarbstoff aus β-Naphtylamindisulfos. u. Salicyls., Darst. (Levinstein & Co.) 1015*.
Azofarbstoffe aus Amidoammoniumbasen, Darst. (Farbwerke) 695*. 984*. — d. Benzidinreihe, Darst. aus Monoazofarbstoffen (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1072*. — Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 952*. — rotviolette, Darst. (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 280*. 952*. — direktziehende, Darst. mittels α_1-β_2-Dioxynaphtalin-β_4-sulfos. (Farbenfabriken) 376*.
Azofarbstofflacke, strontiumhaltige, Darst. (Deneys) 648*.
Azoniumverbindungen aus Naphtochinonsulfos. u. Phenylphenylendiamin (Kehrmann u. Locher) 840.
Azoperoxyverbindung (Börnstein) 157.
Azophenyläther (Haeussermann u. Teichmann) 154.
Azophosphorsäure (Stokes) 967.

Bacillus acidificans longissimus (Lafar) 140. — Delbrücki (Leichmann) 255. — neuer, Salpeter zerstörender (Schirokikh) 111. — saccharobutyricus (v. Klecki) 253.
Bacterium coli commune (Klie) 800. — typhi abdominalis (Klie) 800.
Bakterien, anaërobe, Luftabschlufs flüssiger Nährböden (Kasparek) 981. — Anzahl in Milch u. Butter (Loveland u. Watson) 506. — denitrierende (Vogel) 800. — Einfl. v. Induktionselektrizität (Friedenthal) 939. — der künstl. Mineralwässer (Dräer) 710. — d. Leguminosenknöllchen, Verh. gg. Ätzkalk (Tacke) 252. — der Milch, peptonisierende Giftwrkg. (Lübbert) 47. — d. Milchsäuregärung (Wittlin) 635. — in Milchzucker (Leeds) 709. — Nitrat zerstörende (Stutzer u. Maul) 638. — d. normalen männlichen Urethra (Franz) 547. — pathogene, in lebenden Pflanzengeweben (Kornauth) 440. — Rolle bei d. Verdauung (Duclaux) 502.
Bakterienflora d. Darmes (Lembke) 635.
Bakteriensporen, Widerstandsfähigkeit gg. Hitze (Miquel u. Lattraye) 109.
Bakteriologische Forschung, gegenwärtiger Stand auf milchwirtschaftlichem Gebiete (Weigmann) 111; jetziger Stand auf d. Gebiete d. Käsereifungsprozesses (Weigmann) 112.
Bakterium coli (Ehrenfest) 635.
Bandwurm (Eckert) 396.
Bariumacetylhyposulfonat, Krystallform (Boeris) 286.
Barium, Best. (Edmunds) 1007.
Bariumsulfat, Ausfällung mittels Chlorbarium (Lunge) 596. — Fällung (Foulk) 879. — Löslichkeitsverhältnisse (Küster) 337.
Bariumtetrachromit, krystallisiertes (Dufau) 12. 1086.
Barklyit (Liversidge) 753.
Barytantipepton (Balke) 743.
Barytrohr, neues (Geelmuyden) 756.
Basaltgebiet von Klöch (Siegmund) 55.
Basaltoide Gesteine (Ramsay u. Nyholm) 130.
Base, Meldola's (Paul) 733. — neue, aus Campheroxim entstehende (Forster) 708.
Basen, schwefelhaltige, Darst. (Kalle & Co.) 614*. — tertiäre, Hydroxyl- und Halogenderivv. (Gabriel und Stelzner) 1051. — Trennung primärer aromatischer mittels Formaldehyds (Farbwerke) 951*.
Bassinbäder Berlins (Baginsky) 674.
Baumwollazofarbstoffe, substantive, Darst. (Farbwerke) 1015*.
Baumwollfarbstoffe, direkt ziehende, aus Diamidosulfoss. der Benzolreihe, Darst. (Farbenfabriken) 406*.
Baumwollpflanze, Stickstoffassimilation (Coates u. Dodson) 45.
Bebirin (Scholtz) 843.
Beize für zu gerbende Hautblöfsen (Chem.-technisches u. hygienisches Institut, Popp & Becker) 568*.

Belladonna, Alkaloide (Gassmann) 895.
Benzalacetophenon (v. Kostanecki u. Rossbach) 155. — Einw. v. Alkalien (v. Kostanecki u. Tambor) 155.
Benzalanhydroglykogallol (Kesselkaul und v. Kostanecki) 485.
Benzalbismethylharnstoff (Schiff) 90.
Benzalbiuret (Schiff) 90.
Benzalcampher, Bromderivv. (Haller und Minguin) 784.
Benzaldehyd, Einw. auf Acetophenon (v. Kostanecki u. Rossbach) 155. — Einw. auf Diäthylketon (Vorländer u. Hobohm) 94. — Kondensation mit Acetessigester (Lachowicz) 730. — langsame Oxydation (Jorissen) 964. — Benzoylhydrazon (v. Pechmann) 836. — Einw. auf Chloracetopyrogallol (Kesselkaul u. v. Kostanecki) 485. — Kondensation mit Chlorgallacetophenon (Friedländer u. Löwy) 1194.
Benzaldehydin (Hinsberg u. Koller) 160.
Benzaldehydmethylphenylhydrazon, Einw. v. Nitrosodiazobenzol (Bamberger) 93.
Benzaldiacetophenon, Einw. von Alkalien (v. Kostanecki u. Tambor) 155; (v. Kostanecki u. Rossbach) 155.
Benzaldiharnstoff (Schiff) 90.
Benzaldiäthylketon (Vorländer und Hobohm) 94.
Benzaldimethyltolylketon (v. Kostanecki u. Rossbach) 871.
Benzalisophtalhydrazin (Davidis) 731.
Benzalketopentamethylen (Vorländer und Hobohm) 481.
Benzalmethyltolylketon (v. Kostanecki u. Rossbach) 871.
Benzalphenylcarbaminsäurehydrazin (Curtius u. Hofman) 429.
Benzalsultim (Fritsch) 1101.
Benzalterephtaldihydrazid (Davidis) 732.
Benzalterephtalhydrazinäthylester (Davidis) 732.
Benzaminodiphenyl (Pictet u. Hubert) 42.
Benzazid (Curtius u. Hofman) 427.
Benzenylamidoximethyläther, Krystallform (Lossen) 655.
Benzylamidoximpropyläther, Krystallform (Lossen) 655.
Benzenylphenylamidin (Lottermoser) 1054.
Benzenyltolylamidin (Lottermoser) 1055.
Benzhydroläther (Klinger und Lonnes) 889.
Benzhydroxamsäure, Krystallform (Lossen) 654.
Benzil, Kondensation mit Acetessigester (Japp u. Lander) 354. — Kondensation mit Lävulinsäure (Japp u. Murray) 707. — Kondensation mit Thiophenol (Troeger u. Eggert) 291.
Benzimidoäthyläther (Bushong) 243.
Benzimidomethyläther (Bushong) 243.
Benzoë (Dieterich) 124.
Benzoësäure, Elektrolyse (Löb) 423.
Benzoësäuredimethylazammoniumbetain (Zincke u. Helmert) 165.
Benzoësäuredimethylazoniumchlorid (Zincke u. Helmert) 165.
Benzoësäuredracoresinotannolester (Tschirch u. Dieterich) 713.
Benzoinreaktion (Charas) 564.
Benzol, Einw. v. α-Brompropionylchlorid (Collet) 152. — Reinigung (Haller und Michel) 828. — thiophenhaltiges, Einw. v. $AlCl_3$ (Boedtker) 629.
Benzolazosalicylsäureäthyläther (Hewitt u. Stevenson) 665.
Benzoldibromsulfonamid (Kastle, Keiser u. Bradley) 250.
Benzolkern (Vaubel) 482.
Benzolnortropinon (Willstätter) 302.
Benzolsulfinsäure als Reagens (Hinsberg u. Himmelschein) 834.
Benzolsulfochlorid, Einw. auf Nitrosodimethylanilin (Börnstein) 156.
Benzonaphtol, Rkk. (Christomanos) 429.
Benzonitril (Ahrens) 781.
Benzophenonchlorid, Kombination mit Bzl. u. Toluol (Lohse) 429.
Benzophloroglucintrimethyläther, Krystallform (Negri) 285.
Benzosazone (Davidis) 1104.
Benzoxycrotonsäure (Autenrieth) 419. 579.
Benzoxypropylen (Autenrieth) 419. 579.
Benzoylacethydroxamsäure (Nef) 15.
Benzoylacetylhydrazin (Curtius und Hofman) 427.
Benzoyläthylnitrolsäure (Nef) 16.
Benzoylanthranilsäure (Fischer) 840.
Benzoylbenzaldehyd (Bourcet) 587.
Benzoylheptylsäure (Etaix) 1091.
Benzoylbenzylalkohol (Bourcet) 586.
Benzoylbenzylidendibromid (Bourcet) 586.
Benzoylbiuret (Ostrogovich) 91.
Benzoylbrenztraubensäure (Knorr und Schmidt) 1020.
Benzoylcumarlaktimid, Krystallform (Scacchi) 287.
Benzoyldibromsaliretin (Visser) 738.
Benzoyldidurochinon (Rügheimer u. Hankel) 871.
Benzoyldiphenylmethan (Bourcet) 586.
Benzoyldisulfid (Busch u. Stern) 895.
Benzoylecgonin (Willstätter) 846.
Benzoylessigsäuredracoresinotannolester (Tschirch u. Dieterich) 713.
Benzoylfurfuraldoxim (Minunni und Vassallo) 39.
Benzoylguajakol (Meldola) 350.
Benzoylnitrobenzaldoxim (Minunni u. Vassallo) 39.
Benzoylnitrocarbazol (Lamberti - Zanardi) 167.
Benzoylnortropinonoxim (Willstätter) 302.
Benzoylphenylsemicarbazid (Widman) 489.
Benzoylpikolinsäure (Jeiteles) 734.

Benzoylsalicylaldoxim (Minunni und Vassallo) 39.
Benzoyltoluol (Bourcet) 586.
Benzoyltriphenylcarbinol (Bourcet) 587.
Benzoyltriphenylmethan (Bourcet) 587.
Benzoyltropigenin (Willstätter) 301. 431.
Benzpinakoline (Klinger u. Lonnes) 839.
Benzsulfhydroxamsäure (Piloty) 241. — Verh. gg. Alkali (Divers) 1051.
Benzsulfobenzylhydroxylamin (Piloty) 241.
Benzsulfophenylhydroxylamin (Piloty) 241.
Benztolhydroxamsäure, Krystallform (Lossen) 654.
Benzyläthoxyphtalazon (Bromberg) 168.
Benzyläthylenthioharnstoff (Gabriel und Stelzner) 1051.
Benzyläthylphtalazon (Bromberg) 168.
Benzylamin (Gabriel u. Stelzner) 1051.
Benzylamincarbonsäuren, Reduktion (Einhorn) 241.
Benzylbenzylbromid (Bourcet) 586.
Benzylcampher (Minguin) 590. — Bromderivv. (Haller u. Minguin) 784.
Benzylcyanid (Ahrens) 781.
Benzyldisulfid (Busch u. Stern) 895.
Benzylidenaceton (Tager) 354.
Benzylidenamidoantipyrin (Knorr u. Stolz) 1029.
Benzylidenamidophenylguanidin (Pellizzari) 892.
Benzylidenamidotolylguanidin (Pellizzari) 892.
Benzylidencampher (Minguin) 381.
Benzylidendiphenylmethylpyrazolon (Lachowicz) 781.
Benzylideneucarvon (Wallach) 247.
Benzylidenimid (Busch) 893.
Benzylidenmenthon (Wallach) 247.
Benzylidenmethoxymandelsäureamid (Minovici) 872.
Benzylidenmethylhexanon (Wallach) 247.
Benzylidennaphtylendiamin (Hinsberg und Koller) 160.
Benzylidenphenylendiamin (Hinsberg und Koller) 159.
Benzylidenpulegon (Wallach) 247.
Benzylidentoluidin, Einw. v. Cyankalium (Rampini) 425.
Benzylmaleïnaminsäure (Piutti u. Giustiniani) 347.
Benzylmaleïnimid (Piutti u. Giustiniani) 347.
Benzylmerkaptol d. Acetessigesters (Autenrieth) 419.
Benzylmethylphenyldiketohydrinden (Blank) 1050.
Benzylmethylphtalazon (Bromberg) 168.
Benzylmorpholin (Gabriel u. Stelzner) 1051.
Benzylphenacylcyanessigsäure (Klobb) 354.
Benzylphenoxyphtalazin (Bromberg) 168.
Benzylphenylhydrazone (Van Ekenstein u. de Bruyn) 705.
Benzylphtalamidin (Bromberg) 168.
Benzylphtalazon (Bromberg) 168.
Benzylphtalimidin (Gabriel u. Giebe) 1096.
Benzylsultam (Fritsch) 1101.
Benzylsulton (Fritsch) 1101.
Berberin, Best. im Extractum Hydrastis canadensis (Beckurts) 565.
Bergamottöl (Schimmel & Co.) 977. — Prüfung auf Reinheit (Bornträger) 760.
Bergkrystall, Unterscheidung v. Diamant u. Strafs durch Röntgen'sche X-Strahlen (Doelter) 255.
Berlinerblau (Schaer) 349. — des Handels (Parry u. Coste) 825.
Bernsteinsäure, substituierte Anile u. Anilsäuren (Auwers u. Harger) 582. — Veränderung durch d. Organismus (Marfori) 106. — zweifach gebromte (Lossen und Riebensahm) 957.
Bernsteinsäuren (Auwers) 580. — Einw. v. Basen (Auwers, Schiffer u. Singhof) 585.
Beryll (Traube) 130.
Beryllerde (Duboin) 1081.
Bessemerstahl (Kern) 370.
Bier, Best. d. Alkoholgehaltes (Gawalowski) 67. — Best. d. Glycerins (Sostegni) 136. — Konservierung (Windisch) 141. — Nachw. geringer Mengen v. Fluor (Windisch) 60; (Brand) 512.
Bierbrauerei, Bericht über Unterss. aus d. Jahre 1895 (Lintner) 141.
Biere, Haltbarmachen in Flaschen u. Fässern (Reinke) 219.
Biphenylenoxyd, Bildung aus Phenyläther (Graebe u. Ullmann) 538.
Bismethylphenyldiketohydrinden (Blank) 1050.
Bisnitrobenzylanisidin (Schilling) 1061.
Bisphenylmethylpyrazolon (Autenrieth) 579.
Bisphenyloxyacrilsäureester (Knorr) 1018.
Bittermandelöl, Best. d. Blaus. (Kremsers und Schreiner) 928. — Unterscheidung vom Kirschlorbeeröl (Charas) 564.
Bitterquelle bei Scharatitz (Gawalowski) 559.
Bittersalzquellen, Ermittelung d. Gehaltes an festen Substanzen (Gawalowski) 595.
Biuretverbindungen (Schiff) 90.
Blasenstahl (Hogg) 269.
Blau, Meldola's (Vaubel) 1053.
Blausäure, siehe: Cyanwasserstoff. — quantitative Wrkg. (Loewi) 1040.
Blaustichalizarin (Wacker) 790.
Blei, Best. durch Elektrolyse (Classen) 63. — Best. geringer Mengen (de Koninck) 930. — Best. in Trinkwässern (Antony u. Benelli) 929. — elektrolytische Best. (Neumann) 64; (Heidenreich) 316. — Löslichkeit in Zink (Spring u. Romanoff) 858. — mafsanalytische Best. (Pope) 687. — Nachw. im Trinkw. (Bettink) 930. — volum. Best. (Longi u. Bonaria) 210.
Bleiakkumulatoren, Theorie (Liebenow) 409.
Bleiarsenat als Insektenmittel (Shutt) 545.
Bleichflüssigkeit, Darst. (Weifs) 616*.
Bleigicht (Lüthje) 52.

Bleiglanz (Liversidge) 754.
Bleiintoxikation, Einfl. auf d. Harnsäureausscheidung (Lüthje) 52.
Bleimetaplumbat (Höhnel) 340.
Bleisulfid, krystallisiertes (Mourlot) 414.
Bleisuperoxyd, Darst. (Warren) 887.
Bleiweifs, angeblich ungiftiges (Kionka) 185. — elektrolytische Darst. (Williams) 870.
Blut, chem. Veränderungen (Strasser) 46. — Koagulation (Athanasin u. Carvallo) 673. — vermehrte Sauerstoffabsorption (Kassner) 307.
Blutalkaleszenz (Strauss) 383; (Caro) 384.
Blutfarbstoff, Veränderungen durch CS_2 (Kromer) 383.
Blutgerinnung, Verhinderung durch Peptone (Gley und Pachon) 101. — verzögernde Wrkg. d. Ca-, Ba- u. Sr-Salze (Horne) 498.
Blutserum, Einw. auf Eiweifskörper (v. Fürth) 387.
Boden, Oxydation der organ. Substanz (Dehérain und Demoussy) 677. — in Romsdals Amt in Norwegen (Helland) 195. — Veränderungen durch d. Sterilisieren (Richter) 677.
Bodenanalyse, verbesserte Methode (Wohltmann u. Kratz) 1045.
Bodenarten, schwere, Kultur (Hoppenstedt) 1045.
Böden aus Kamerun, Senegambien und Deutsch-Ostafrika (Wohltmann u. Kratz) 1045.
Boleït (Liversidge) 261.
Bombaymacis (Busse) 189.
Bor, technische Darst. (Warren) 603. — Verflüchtigung (Moissan) 702.
Borax, Nachw. in Butter (Planchon und Vuaflart) 515.
Bordeauxmischung als Schutzmittel gegen Kartoffelkrankheit (Hendrick) 445.
Borneol (Reychler) 494. — Krystallform (Traube) 658.
Borsäure (Kahlenberg u. Schreiner) 882. — Best. (Bellocq) 563; (Schneider u. Gaab) 878. — mafsanalytische Best. (Hönig u. Spitz) 802. — Nachw. (Doherty) 63.
Bostonite (Osann) 56.
Bouillon, Best. v. festen Stoffen (de Koningh) 454.
Bournonit (Smith) 261.
Brasileïn (Perkin) 971.
Brauerei, siehe: Bierbrauerei.
Brauwesen, Empirie u. Wissenschaft (Lintner jr.) 326. 870.
Brenzkatechin zur Entwicklung d. Aristopapiers (Liesegang) 219.
Brenzkatechinmonoacetsäure, Darstellung (Majert) 613*. 816*. 911*.
Brenzterebinsäure (Braun) 85.
Brillant-Orseille (Reverdin) 643.
Brom, Best. (Bennet u. Placeway) 684. — Best. neben Jod (Blau) 926. — Einw. auf chlorwasserstoffsaure Salze (Blau) 926. — Nachw. (Donner) 361. — Verteilung im Tierkörper (Rosenthal) 747.
Bromacetyloxybenzonitril (Auwers u. Ziegler) 1035.
Bromäthylbenzylamin (Gabriel u. Stelzner) 1051.
Bromäthylphtalimid, Einw. von NH_3 und Alkylaminen (Ristenpart) 1102.
Bromäthylxylenoläther (Schrader) 1052.
Bromalhydrat, thermochem. Eigentümlichkeiten (Pope) 659.
Bromalosen (Hanriot) 83.
Bromaminoanisol (Meldola, Woolcott und Wray) 778.
Bromanisidin (Meldola, Woolcott u. Wray) 778.
Brombutyrylbenzol (Collet) 918.
Brombutyrylchlorid, Einw. auf Benzol in Ggw. von $AlCl_3$ (Collet) 918.
Bromcarboxyldichlordiketohydrinden (Zincke u. Francke) 1098.
Bromcarboxyldichlorketohydrindenoxycarbons. (Zincke u. Francke) 1098.
Bromcyan, Darst. (Scholl) 480. (Tscherniac) 826.
Bromdiäthylphtalimid (Ristenpart) 1102.
Bromdichlorcarboxylhydrindenoxycarbons. (Zincke u. Francke) 1099.
Bromdichlorcarboxylketoinden (Zincke u. Francke) 1099.
Bromdichlortriketohydronaphtalincarbons. (Zincke u. Francke) 1098.
Bromdinitrophenol (Meldola, Woolcott und Wray) 778.
Bromdiphenacyle, zwei isomere (Paal und Demeler) 872.
Bromhämel, Darst. (Merck) 224*.
Bromisocapronsäure (Braun) 84.
Bromlävulinsäureester, Einw. v. Natriumacetessigester (Emery) 471.
Bromnitroaminophenol (Meldola, Woolcott u. Wray) 778.
Bromnitroanisidin (Meldola, Woolcott und Wray) 778.
Bromnitroanisol (Meldola, Woolcott und Wray) 778.
Bromnitromethan (Scholl) 480.
Bromopiansäurenaphtylamid (Liebermann) 829.
Bromoxybenzonitril (Auwers und Ziegler) 1035.
Bromoxypropionbromisophtalsäure) Lakton (Zincke & Francke) 1099.
Brompentadecylsäure (Ciamician u. Silber) 435.
Bromphenylchlorphosphin (Michaelis) 1119.
Bromphenylendiamin (Jackson u. Calvert) 243.
Bromphenylphosphinige Säure (Michaelis) 1119.

Bromphenylphosphinsäure (Michaelis) 1119.
Brompropylpiperidin (Gabriel u. Stelzner) 1052.
Bromprotokatechuss. (Zincke u. Francke 1099.
Bromprotokatechus., Einw. von Salpeters. (Zincke u. Francke) 1096.
Bromprozeſs (Mac Ilhiney) 139.
Bromresacetophenon (Segalle) 291.
Bromsaligenin (Visser) 738.
Bromtetrahydrocuminsäure (Baeyer und Villiger) 493.
Bromtrimellithsäure (Zincke und Francke) 1098.
Bromtrimethylpropionsäure (Perkin jun.) 703.
Bromveratrumsäure (Zincke und Francke) 1099.
Bromzimmtsäuren (Liebermann; Michael) 836.
Bronzen, antike, Konservierung (Rathgen) 415.
Brookit (Lacroix) 313.
Brot, künstlich gefärbtes (Violette) 194. — Nachw. von Alaun (Van der Plancken) 568. — Nährwert (Girard) 505.
Brucin, Farbenrkk. (Pichard) 1010.
Buccoblätter (Bjalobrzeski) 551.
Buchdruckergewerbe, hygienische Unterss. (Pannwitz) 184.
Bulbocapnin (Ziegenbein) 792.
Butansäuremethylsäuredimethylsäure (Bischoff) 80.
Butter, Bakteriengehalt (Loveland u. Watson) 506. — Geschmack und Geruch (Conn) 636. — Nachw. v. Borax (Planchon u. Vuaflart) 515. — Unters. (Heiler) 322. (Georges) 516. (Aschman) 814. — Ursprung d. Fette (Spampani u. Daddi) 446. — Verkehr 186. — Vorprüfung (v. Vietinghoff) 186. (Vogtherr) 688. — Wasser-, Salz- u. Fettgehalt 188.
Butterprüfung, neue Methode (Weiss) 71.
Buttersäuregärungserreger, neue (v. Klecki) 253.
Butterschmalz 188.
Butylchlorphtalazin (Bromberg) 169.
Butyldihydroisoindol (Bromberg) 169.
Butylidenphtalid (Bromberg) 169.
Butylmerkaptan (Beckmann) 673.
Butyrolakton, neue Darstellungsweise (Fichter u. Herbrand) 16.
Butyrophenoncarbonsäure (Bromberg) 168.
Butyrylfluorid (Meslans und Girardet) 288.
Butyrylphenylsemicarbazid (Widman) 489.
Bynedestin (Osborne u. Campbell) 305.
Bynin (Osborne u. Campbell) 305.

Cachou de Laval (Richardson u. Aykroyd) 274; (Reverdin) 642.
Caffeïn, Best. (Georges) 516. — Best. im Thee (Petit u. Terrat) 213. — Verb. mit Quecksilberchlorid (Hirsch) 1128.
Calcistrontit v. Drensteinfurt (Laspeyres) 950.
Calciumcarbid, Best. d. darin enthaltenen Sulfide (Pope) 684.
Calciumcarbonat, Bestimm. in Ackererden (Sestini) 206. — neutrales, Löslichkeit (Pollacci) 946.
Calciummetasilikat, Darst. (Oddo) 228.
Calciumniobat (Larsson) 235.
Calciumphosphat, neutrales, Löslichkeit (Pollacci) 946.
Callitrolsäure (Balzer) 184.
Camphanamid (Kipping) 248.
Camphansäuren (Kipping) 248.
Camphensulfonsäuren, Derivv. (Lapworth u. Kipping) 707.
Campher, Darst. in Pulverform (Schmidt) 952*. — Konst. (Bredt) 441.
Campherderivate, Krystallform (Minguin u. Wohlgemuth) 342.
Campheröl (Duyk) 976.
Campheroxim, neue Base (Forster) 708.
Campherpinakon (Beckmann) 295. 298.
Campherreihe, Oxime, Einw. v. salpetriger Säure (Angeli u. Rimini) 177. — Unterss. (Beckmann) 295.
Camphersäure (Auwers und Schiffer) 586. (Noyes) 974. — Derivv. (Kipping) 247. — Mononitril (Oddo u. Leonardi) 354.
Camphersäuremononitril (Haller u. Minguin) 589.
Camphersäureperoxyd (Vanino und Thiele) 423.
Campherylhydroxylamin, Krystallform (La Valle) 285.
Campholensäure, inaktive, Konst. (Guerbet u. Béhal) 381.
Campholid (Haller) 783.
Camphorogenol (Duyk) 976.
Camphoronsäure (Bredt) 541. — Konst. u. Bildungsweise aus d. Campher (Bredt, Arntz und Helle) 543. — synthetische Darst. (Komppa) 380. — Zersetzungsprodd. (Bredt, Arntz u. Helle) 542.
Camphoronsäuretrimethylester (Bredt, Arntz u. Helle) 542.
Cancrinitsyenit (Ramsay u. Nyholm) 130.
Caprolaktoncarbonsäure (Fichter) 1021.
Capronsäuresalze, Löslichkeitsbest. (Altschul) 888.
Carbäthoxyacethydroxamsäure (Nef) 16.
Carbäthoxyäthylnitrolsäure (Nef) 16.
Carbaminsäure (Curtius u. Hofman) 427.
Carbazol, Einw. v. Sulfurylchlorid (Mazzara u. Lamberti-Zanardi) 893.
Carbazolderivate (Votoček) 490.
Carbid des geglühten Stahles (Mylius, Foerster u. Schoene) 860.
Carbide d. Metalle (Moissan) 528. 1082.
Corbonate, alkalische, Best. (Küster) 1130.
Carbonyldiharnstoff (Schiff) 91.

Carbonylverbb., di-o-substituierte, Gesetzmäfsigkeit (Meyer u. Pavia) 1089.
Carbothiacetonin (Heilpern) 89.
Carbothialdine, Konst. (Delépine) 479.
Carniferrin, Spaltungsprodd. (Balke) 743.
Caseïn, Best. der Milch (Denigès) 934. — Nährwert (Marcuse) 673. — Verh. zu Pepsinsalzsäure (Salkowski) 103.
Caseosen (Lübbert) 47.
Cassiterit (Traube) 130.
Cassiuspurpur (Antony u. Lucchesi) 887.
Cedren (Chapman u. Burgess) 668.
Cellulose, Verdauung (Holdefleifs) 499.
Cellulosen des Getreides, Konst. (Cross, Bevan u. Smith) 24. 347.
Cellulosetetracetat (Cross u. Bevan) 567*.
Cement, Wirkg. v. W. (Stutzer) 268.
Cemente, hydraulische (Oddo) 139; (Rebuffat) 904.
Cementite (Howe u. Sauveur) 652.
Cementstahl (Kern) 370.
Cerchlorür, Krystallform (Eakle) 650.
Cerebrospinalflüssigkeit (Cavazzani) 307.
Ceritmineral aus d. Batum'schen Gebiet (Tschernik) 256.
Ceriumcarbid (Moissan) 1082.
Ceroxyd, Trennung v. Thorerde (Fresenius u. Hintz) 756.
Chalkolith (Traube) 129.
Chamäleonlösung, Wertbest. u. Titerstellung (Riegler) 755.
Chemische Fernwirkg. (Liesegang) 884.
Chinazolinreihe, Oxydationsvorgänge (Niementowski) 181.
Chinazolinsynthesen (Paal) 1059.
Chinin, Alaun (Orlow) 591.
Chininsäureamid (Hirsch) 300.
Chininsäureester, Überführung in p-Oxykynurin (Hirsch) 300.
Chininsalze, Best. durch Nitroprussidnatrium (Kramers) 602.
Chinizarin (Wacker) 790. — Darst. (Farbenfabriken) 407*.
Chinolin, Darst. (Knueppel) 614*; v. Metalldoppelsalzen der Rhodanate und Alkylrhodanate (Edinger) 224*. — Kondensationsprod. mit Tribromxylenolbromid (Auwers u. Ziegler) 1034.
Chinolinderivate, Darst. (Fritsch) 224*. (Knueppel) 614*.
Chinolindisulfid (Edinger) 1100.
Chinolinrhodanat, Darst. (Edinger) 224*.
Chinonaminobenzoësäure (Astre) 780.
Chinondiaminobenzoësäure (Astre) 780.
Chinondiaminobenzoësäureiminobenzoës. (Astre) 780.
Chinone, Einw. d. Aminbasen (Rügheimer u. Hankel) 869. — Oximbildung (Kehrmann u. Hertz) 94.
Chinonimidfarbstoffe, Konfiguration (Vaubel) 1053. — Verh. gegen naszierendes Brom (Vaubel) 1052.
Chinosol (Steenhuisen) 126.
Chinoxalinabkömmlinge (Hinsberg) 920.
Chlor, Best. (Bennet u. Placeway) 684. — Darst. (Main u. Donald) 456*. (Caro) 519. (Raschen u. Brock) 375*; aus Luft und HCl (Quincke) 1071*. — als Desinfektionsmittel (Clayton) 253. — Entbindung aus einem Gemisch von Kaliumchlorat mit Mangansuperoxyd (Mac Leod) 529. — Ersatz, durch Brom und Jod (Snape) 529.
Chloracetal (Rivals) 346.
Chloracetopyrogallol, Einw. d. Benzaldehyds (Kesselkaul u. v. Kostanecki) 485.
Chloral, Kondensation mit Resorcin (Hewitt u. Pope) 662. — Verb. mit Hexamethylen, Darst. (Farbwerke) 720*.
Chloralacetophenonoxim, Darst. (Jensen) 856*.
Chloralhydrat, merkwürdiges Verhalten zu Stärkemehl u. Jod (Schär) 661. — thermochemische Eigentümlichkeiten (Pope) 659.
Chloralosen (Hanriot) 83.
Chlorate, Nachw. (Alvarez u. Jean) 514.
Chlorbenzolazosalicylsäuren (Hewitt u. Stevenson) 664.
Chlorbenzoylaceton (Tager) 354.
Chlorbromoxynaphtochinoncarbonsäure (Zincke u. Francke) 1099.
Chlorbutylamin (Luchmann) 153.
Chlorbutylbenzamid (Luchmann) 153.
Chlorcarbazol (Mazzara und Lamberti-Zanardi) 893.
Chlorcrotonsäureäthylester (Autenrieth) 579.
Chlorcrotonsäureamid (Autenrieth) 579.
Chlorcrotonsäureester, Einw. von Phenylhydrazin (Autenrieth) 420.
Chlorcrotonsäuren, neue Säurederivv. (Autenrieth) 421.
Chloressigsäuren, Äthylester (Rivals) 343.
Chlorgallacetophenon, Kondensationsprodd. (Friedländer u. Löwy) 1094.
Chloride, Elektrolyse (Lunge) 763. — Nachweis (Alvarez u. Jean) 514.
Chlorisocrotonsäureäthylester (Autenrieth) 420.
Chlorisocrotonsäurenaphtolester (Autenrieth) 580.
Chlornatrium, Lösungswärme (v. Stackelberg) 462.
Chlornitrophenol (Meldola, Woolcott und Wray) 777.
Chlorocamphydren (Armstrong) 974.
Chloroform, Gröfse d. Kraft im Zustande d. Narkose (Dreser) 993. — neue fabrikmäfsige Darst. (Coupin) 15.
Chlorophyll (Schunck u. Marchlewski) 305. (Tschirch) 496.
Chlorperoxyd, Explosion (Dixon u. Harker) 334.
Chlorphenetol, Thioketon (Hostmann) 663.
Chlorphenylchlorphosphin (Michaelis) 1119.
Chlorphenyloxychlorid (Michaelis) 1119.

Chlorphenylphosphinige Säure (Michaelis) 1119.
Chlorphenylphosphinsäure (Michaelis) 1119.
Chlorphosphenylchlorid (Michaelis) 1119.
Chlorphosphine der aromatischen Reihe (Michaelis) 1116.
Chlorpropylisochinolin (Albahory) 1062.
Chlorpropylphenoläther (Gabriel u. Stelzner) 1051.
Chlorpropylpiperidinchlorhydrat (Gabriel u. Stelzner) 1052.
Chlorsalicylaldehyd (Visser) 921.
Chlorsaligenin (Visser) 738.
Chlorstickstoff, Darst. (Hofer) 284.
Chlorthiodiphenylamin (Unger u. Hofmann) 171.
Chlorwasserstoffgas, Vegetationsschädlichkeit (Winkler) 503.
Cholalsäurerster, Bildg. (Lassar-Cohn) 384.
Cholera, Beziehungen d. spezifischen Antikörper zu den spezifischen Bakterien (Pfeiffer) 116. — Immunität (Fermi und Salto; Gruber) 115. — Toxine u. Antitoxin (Metschnikoff, Roux und Taurelli-Salimbeni) 119.
Choleraantikörper (Pfeiffer u. Vagedes) 114.
Cholerabacillen, Verh. im W. (Arens) 709.
Choleradejekte, Unters. (Bey) 438.
Cholerakulturen, Virulenz (Wesbroock) 115.
Choleratoxin (Sluyts) 709.
Choleravibrionen (Dräer) 710. — Differenzialdiagnose (Pfeiffer u. Vagedes) 114. — spezifische Immunitätsreaktion (Pfeiffer u. Kolle) 941.
Cholestendibromid, Krystallform (Pelikan) 657.
Cholesterin (Mauthner u. Suida) 895.
Chrom, Nachw. (Alvarez u. Jean) 518.
Chrombasen, Konst. (Jörgensen) 1086.
Chromerze, Analyse (Waller) 862.
Chromgelb, Unters. (Amsel) 1064.
Chromhydroxydniederschläge (Patten) 468.
Chromrot, Unters. (Amsel) 1064.
Chromsäure, Einw. auf unterschweflige S. (Longi) 886.
Chromschwefelsäure (Whitney) 148. — kolloidale (Calvert u. Ewan) 775.
Chromsulfatverbindungen (Whitney) 148.
Chrysokoll (Liversidge) 758.
Chrysophansäure (Hesse) 44.
Chylusfette, Veränderungen im Blute (Cohnstein u. Michaelis) 848.
Cincholoiponsäure (Skraup) 738.
Cinchomeronsäure, Reduktionsprodd. (Königs u. Wolff) 844.
Cinchonamin, Ausscheidung und Nachweis (Ellram) 182.
Cinchonidin, Umlagerung (Königs u. Husmann) 843.
Cinchonin, Umlagerung (Königs u. Husmann) 843.
Cinnamenylamidoantipyrin (Knorr u. Stolz) 1029.
Cinnamylidenimidchlorhydrat (Busch) 883.
Cinnamylphenylsemicarbazid (Widman) 489.
Ciscamphansäuren (Kipping; Pope) 248.
Ciscampholytische Säure (Noyes) 975.
Ciscamphotricarbonsäure (Kipping) 248.
Citratdibrombrenzweinsäureanhydrid (Auwers, Schiffer u. Singhof) 585.
Citrazinsäure (Sell) 978.
Citronenöl (Duyk) 976. (Schimmel & Co.) 978.
Citronensäure, Nachw. (Berg u. Gerber) 805. — Unterscheidung u. Trennung (Lindet) 182.
Cleveïtgas, neue Grundstoffe (Rydberg) 752.
Coca, Alkaloide (Gassmann) 895.
Cocablätter, Best. der Gesamtalkaloide (Gunn) 1012.
Cocaïn (Vulpius) 121. — Alaun (Orlow) 591. — isomeres (Willstätter) 845.
Cocaïnaluminiumcitrat, Darst. (Riedel) 1070*.
Cocaïnjodmethylat (Willstätter) 847.
Colibakterien, Nachw. im W. (v. Freudenreich) 939.
Columbia Roth (Reverdin) 643.
Commendite (Bertolio) 556.
Conglutin (Osborne u. Campbell) 485.
Congoechtblau (Paul) 909.
Conhydringoldchlorid, Krystallform (von Kraatz) 659.
Coniin, Alaun (Orlow) 591.
Coniine, stereoisomere (Wolffenstein) 495.
Constantinquelle in Gleichenberg (Ludwig) 950.
Copaivabalsam, Prüfung (Bosetti) 1011.
Copal-Resen (Tschirch u. Stephan) 796.
Copellidine, stereoisomere (Levy u. Wolffenstein) 495.
Cordierit (Gonnard) 1129.
Cornutin (Mjöen) 126.
Coronilla (Schlagdenhauffen u. Reeb) 480.
Coronillin (Prevost) 397. — Neue Arzneimittel 898. (Schlagdenhauffen u. Reeb) 480.
Corybulbin (Ziegenbein) 792.
Corycavin (Ziegenbein) 792.
Corydalin (Ziegenbein) 792.
Corydalisalkaloide (Schmidt; Ziegenbein) 792.
Cremor tartari, Analyse (Allen) 717. — Zus. u. Analyse (Allen) 549.
Creolin (Münstermann) 126.
Crostase 194.
Crotonaldehyd, Reduktion (Fischer u. Herborn) 475.
Crotonsäuren, Isomerie (Autenrieth) 418.
Crotonylalkohol, Esterifizierung (Charon) 576.
Cubeben (Peinemann) 126.
Cubebensäure (Peinemann) 127.
Cubebin (Peinemann) 127.
Cuminöl (Duyk) 795.
Cuminsäure (Baeyer u. Villiger) 493.

Cuprisalze, Einw. v. H_2S (Brauner) 725.
Cuprit (Traube) 129.
Cuproverbindungen, Rk. (Sabatier) 818.
Cushygrin (Liebermann) 848.
Cyan, Gewinnung bei d. trockenen Dest. organ. Substanzen (Drehschmidt) 1016*.
Cyanäthenylamidoxim (Schmidtmann) 25.
Cyanamid, thermische Unterss. (Lemoult) 994.
Cyanarachinsäure (Baczewski) 727.
Cyanessigester, Derivv. (Guinchant) 79. — neue Derivv. (Klobb) 17.
Cyanessigsäure, Einw. v. Isobutyraldehyd (Braun) 84.
Cyanide, Darst. (Pfleger) 911*. — Fabrikation (Swan u. Kendall) 375*. 816*.
Cyanidprozeſs (Mac Ilhiney) 139; (Bock) 520.
Cyanidverfahren, Chemie (Bodländer) 905.
Cyanlauronsäure (Haller u. Minguin) 589.
Cyanmethazonsäure, $C_4H_2N_4O_3$ (Scholl) 1024.
Cyanphenol, Derivv. (Auwers u. Reis) 1085.
Cyansäure, thermische Unterss. (Berthelot) 620.
Cyansäuren, neue (Klobb) 353.
Cyanursäure (Schiff) 90. 91.
Cyanverbindungen (Feuerbach) [643.]. — Darst. (Bower) 856*. (Caro und Frank) 1016*; aus Schlempe (Reichardt u. Buch) 221*.
Cyanwasserstoffsäure, Best. in Bittermandelöl (Kremers u. Schreiner) 928.
Cyclamen, persische, physiologische Unters. (Hébert u. Truffaut) 197.
Cymylglyoxylsäure (Bouveault) 92.
Cymylglyoxylsäureäthylester (Bouveault) 92.
Cynoctonin (Rosendahl) 1109.
Cytisin, Vork. in Papilionaceen (Plugge u. Rauwerda) 1120.

Dampffeuchtigkeitsmesser, Duncker's (Dreyer) 901.
Danburit (Fantappiè) 754.
Darapskit (de Schulten) 313.
Darmfäulnis nach Verfütterung v. Fleisch tuberkulöser Rinder (Kutscher) 675.
Darmsaft paralytischer (Mendel) 108.
Datiscetin (Perkin) 971.
Dehydrocorydalin (Ziegenbein) 792.
Dehydrolapachon (Hooker) 785.
Dehydrothiotoluidin (Vaubel) 425.
Dehydroundecylensäure (Krafft) 865.
Demotroposantonin, physiologische Wrkg. (Lo Monaco) 50.
Denaturierungsfragen (Erdmann) 507.
Dendriten, künstliche (Arctowski) 701.
Desamidoalbumin (Schiff) 183.
Desamidonitrosopropeptone (Paal) 307.
Desamidopepton (Schiff) 183.
Desinfektion v. Wäsche (Beyer) 900.
Desinfektionsmittel (Fritzsche & Co.) 1070*. — Formaldehyd (Schepilewsky) 439. — aus Kresol und freien Fetten. (Raschig) 616*. — neuere (Aufrecht) 982. — Unters. (Aufrecht) 712.
Desmotroposantonigsäure, Krystallform (Brugnatelli) 777.
Desoxaläther (Steyrer u. Seng) 889.
Desoxybenzoïn (Troeger u. Eggert) 251.
Destillation im Vakuum (Freer) 464.
Destillationsapp. (Paul) 1073.
Desylenessigsäure (Japp und Lander) 171. — Reduktion (Japp u. Lander) 173.
Deuteroproteose (Osborne u. Campbell) 305.
Dextrin des Honigs (Künnmann u. Hilger) 476.
Dextrose, Best. in Zucker (de Koningh) 641.
Dextrosebenzhydrazid (Davidis) 1104.
Diabase aus d. oberen Val Susa (Piolti) 262.
Diacetaminonaphtol (Kehrmann u. Hertz) 94.
Diacetbernsteinsäureester, isomere (Knorr) 1018.
Diacetbernsteinsäuren, isomere (Knorr u. Schmidt) 1019.
Diacetylbenzenylphenylamidin (Lottermoser) 1054.
Diacetylbisphenylmethylpyrazolon (Autenrieth) 579.
Diacetyldihydrophenazin (Hinsberg u. Garfunkel) 919.
Diacetylmesitylen (Meyer) 98.
Diacetylnepodin (Hesse) 45.
Diacetylresacetophenon (Friedländer und Rüdt) 357.
Diacidanilide (Wheeler) 972.
Diacylbernsteinsäureester, Isomerieerscheinungen (Knorr) 1017.
Diäthoxybenzalacetophenon (Kesselkaul u. v. Kostanecki) 485.
Diäthoxybenzaltriacetophenon (v. Kostanecki u. Schneider) 486.
Diäthoxychinonoxim (Moldauer) 729.
Diäthylamidoäthylphenylthioharnstoff (Ristenpart) 1102.
Diäthylamidophenol (Biehringer) 1112.
Diäthylanemoninhydrazon (Meyer) 303.
Diäthylbenzylamincarbonsäure (Einhorn) 241.
Diäthylenkohlenwasserstoffe (Fournier) 78.
Diäthylformocarbothialdin (Delépine) 479.
Diäthylglutarsäuren, symmetrische (Auwers u. Singhof) 583.
Diäthylketon, Einw. v. Benzaldehyd (Vorländer u. Hobohm) 94.
Diäthylmalonitril (Errera u. Bertè) 891.
Diäthylmonobromphenylphosphin (Michaelis) 1119.
Diäthylmonochlorphosphenylphosphin (Michaelis) 1119.
Diallylaceton, Bromwasserstoffaddition (Oberreit) 821.
Diallylacetonitril (Oberreit) 821.
Diallyläthylalkohol, Darst. (Oberreit) 821.

Diallyläthylamin (Oberreit) 821.
Diallylessigsäure, Bromwasserstoffaddition (Oberreit) 821.
Diallylisopropylalkohol (Oberreit) 821.
Diamant, Darst. (Moissan) 623. — künstl. Darst. (Moissan) 527. — neuer, aus den Goldwäschen v. Katschkar (Jeremejeff) 261. — Unterscheidung v. Bergkrystall u. Strafs durch Röntgen'sche X-Strahlen (Doelter) 255.
Diamanten, Einfl. des Molekülbombardements (Crookes) 528. — schwarze (Moissan) 574. — d. Stahles (Rossel) 467; (Franck) 578.
Diamantsand v. Brasilien (Moissan) 752.
Diamidoazoverbindungen, Darst. (Farbwerke) 1069*.
Diamidochinolin (Claus u. Dewitz) 430.
Diamidodiphenyl (Täuber) 875.
Diamidodiphenylaminsulfosäuren, Darst. (Farbenfabriken) 223*.
Diamidonaphtolsulfosäure, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 224*.
Diamidooxychinolin (Claus u. Dewitz) 430.
Diamidophenylazimidobenzol, Darst. (Farbwerke) 613*.
Diaminblau (Reverdin) 642.
Diamine, aromatische, Einw. d. Aldehyde (Hinsberg u. Koller) 159. — Darst. geschwefelter Basen (Kalle & Co.) 223*.
Diaminonaphtalinsulfosäuren (Friedländer u. Kielbasinski) 841.
Diaminonaphtol (Kehrmann u. Hertz) 94.
Diaminophenyläther (Haeussermann und Teichmann) 154.
Diamylen, Derivv. (Schindelmeiser) 854.
Dianisalketopentamethylen (Vorländer und Hobohm) 481.
Dianishydroxams., Krystallform (Lossen) 655.
Dianthracen, Dihydroxylderiv. (Orndorff u. Bliss) 249.
Dianthranol (Orndorff u. Bliss) 249.
Diantipyrylharnstofi, symmetrischer (Knorr u. Stolz) 1029.
Diastase, chemische Natur (Osborne und Campbell) 251.
Diazoamidokörper, Geschwindigkeit des Überganges in Amidoazoverbb. (Goldschmidt u. Reinders) 244. 588.
Diazoamidobenzol, Reduktion durch Phenylhydrazin (Walther) 295.
Diazoanthranilsäure (Hantzsch u. Davidson) 167.
Diazoantipyrinchlorid (Knorr u. Stolz) 1029.
Diazobenzolphenylhydrazonmethandisulfonsäure (v. Pechmann) 835.
Diazokörper, Doppelverbb. mit Chlorjod (Froehlich) 1069*.
Diazomethandisulfonsäure (v. Pechmann) 835.
Diazonaphtolsulfosäure (Täuber u. Walder) 877.
Diazophenolchlorid (Hantzsch u. Davidson) 166.
Diazophenolcyanid (Hantzsch u. Davidson) 166.
Diazophenole (Hantzsch u. Davidson) 165.
Diazophenoljodid (Hantzsch u. Davidson) 166.
Diazopyrinantiamidobenzol (Knorr u. Stolz) 1029.
Diazoverbindungen, Verh. gegen Kaliumsulfit (Bamberger u. Kraus) 488.
Dibenzalketopentamethylen (Vorländer u. Hobohm) 481.
Dibenzaltriacetophenon (v. Kostanecki u. Rossbach) 155.
Dibenzaltrimethyltolylketon (v. Kostanecki u. Rossbach) 871.
Dibenzhydroxamsäure, Krystallform (Lossen) 654.
Dibenzolsulfonbispyrazolon (Autenrieth) 579.
Dibenzoylacethydroxamsäure (Nef) 16.
Dibenzoylamidoantipyrin (Knorr u. Stolz) 1029.
Dibenzoylbenzhydroxamsäure (Nef) 16.
Dibenzoylbernsteinsäure (Knorr) 1018.
Dibenzoylbernsteinsäuredoppelanhydrid (Knorr u. Schmidt) 1020.
Dibenzoylbernsteinsäureester (Knorr) 1017. — Einw. v. Ammoniak u. Phenylhydrazin (Knorr u. Schmidt) 1019. — Enolform (Knorr) 1018.
Dibenzoylbisphenylpyrazolon (Autenrieth) 868.
Dibenzoylheptan (Etaix) 1091.
Dibenzoylhexan (Etaix) 1091.
Dibenztolylhydroxylamin, Krystallform (Lossen) 655.
Dibenzyläthylamin (Errera u. Bertè) 892.
Dibenzylidenmethylhexanon (Wallach) 247.
Dibenzylidenmethylpentanon (Wallach) 247.
Dibenzylidenphenylendiamin (Hinsberg u. Koller) 159.
Dibenzylidensuberon (Wallach) 247.
Dibenzylketohexamethylen (Vorländer und Hobohm) 481.
Dibenzylmalonitril (Errera u. Bertè) 891.
Dibenzylpiperazin (Gabriel und Stelzner) 1051.
Dibromacetyloxybenzonitril (Auwers und Ziegler) 1035.
Dibromäthylbenzylamin (Gabriel u. Stelzner) 1051.
Dibromamidoxylol (Auwers u. Baum) 1083.
Dibromcholestan, Krystallform (Pelikan) 657.
Dibromdiäthylresacetophenon (Segalle) 291.
Dibromdichlorcarboxylketohydrinden (Zincke u. Francke) 1099.
Dibromdichlordiketohydronaphtalincarbonsäure (Zincke u. Francke) 1098.
Dibromdimethylglutarsäureanhydrid (Auwers, Schiffer u. Singhof) 585.

Dibromdipropylisopropylalkohol (Oberreit) 821.
Dibromgallussäure, Einw. v. Phenylhydrazin (Biétrix) 293.
Dibromhydrindon, Krystallform (Marshall) 777.
Dibromisocapronsäure (Braun) 84.
Dibromnaphtazincarbonsäure (Zincke und Francke) 1098.
Dibromnaphtochinoncarbonsäure (Zincke u. Francke) 1098.
Dibromnitroxylol (Auwers u. Baum) 1033.
Dibromopropylmethylamin (Umbgrove und Franchimont) 704.
Dibromoxybenzaldehyd (Auwers u. Reis) 1036.
Dibromoxybenzoësäuremethylester (Auwers u. Reis) 1035.
Dibromoxybenzonitril (Auwers und Reis) 1035.
Dibromoxyxylol (Auwers u. Baum) 1033.
Dibromphenylendiacetamid (Jackson und Calvert) 243.
Dibromphenylendiamin (Jackson und Calvert) 243.
Dibrompropylessigester (Oberreit) 821.
Dibrompseudocumenol, Isobutyrat (Auwers u. Baum) 1033.
Dibrompseudocumenolbromid, Konst. (Auwers u. Baum) 1030.
Dibrompyroxanthintetrabromid (Vorländer u. Hobohm) 481.
Dibromtrimethylpropionsäure (Perkin jr.) 702.
Dibromvaleriansäuren, isomere, Krystallform (Stöber, Feurer, Stuber, Burwell, Scherer u. Glaubitz) 657.
Dibromxyloäthoxybenzylmethyläther (Auwers u. Baum) 1033.
Dibromxylomethoxyhenzyläthyläther (Auwers u. Baum) 1033.
Dibromxylomethoxybenzylmethyläther(Auwers u. Baum) 1033.
Dibromxylooxybenzylalkoholmethyläther (Auwers u. Baum) 1033.
Dibromxylooxybenzylmerkaptan (Auwers u. Baum) 1033.
Dicarbintetracarbonbutendisäuredimethyls. (Bischoff) 21.
Dicarbintetracarbonester (Bischoff) 81.
Dicarbintetracarbonsäureester (Bischoff) 345. 346.
Dicarbintetracarbonsäuremethylester (Bischoff) 80.
Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester (Bischoff) 81.
Dichinolylchinolin (Weidel) 735.
Dichloracetobromisophtalsäure (Zincke u. Francke) 1098.
Dichloracetyloxybenzonitril (Auwers und Ziegler) 1035.
Dichlorbenzanilid (Wheeler u. Boltwood) 32.
Dichlorbenzol (Chattaway u. Evans) 28.
Dichlorcarbazol (Mazzara und Lamberti-Zanardi) 893.
Dichlorchinondiaminozimmtsäure (Astre u. Stérignon) 781.
Dichlordinitrophenylessigsäure (Jackson u. Lamar) 970.
Dichlordinitrophenylmalonsäureester(Jackson u. Lamar) 970.
Dichlorformanilid (Wheeler u. Boltwood) 32.
Dichlorformylbenzanilid (Wheeler u. Boltwood) 32.
Dichlorgallussäure, Bildg. (Biétrix) 379.
Dichloroxybenzaldoxim (Auwers u. Reis) 1035.
Dichloroxybenzonitril (Auwers u. Ziegler) 1035.
Dichlorresacetophenon (Segalle) 291.
Dichlorthiodiphenylamin (Unger und Hofmann) 171.
Dichte, Best. (Loviton) 954.
Dicinnamalketopentamethylen (Vorländer u. Hobohm) 481.
Didiaminophenylsulfid (Kehrmann u. Bauer) 1030.
Didurochinon (Rügheimer u. Hankel) 870.
Didyim (Drossbach) 1085.
Didym, kolloidale Verb. (Delafontaine) 339.
Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeitsgemischen (Linebarger) 228.
Difuraltriacetophenon (v. Kostanecki und Podrajansky) 871.
Difurfuralketohexamethylen (Vorländer u. Hobohm) 481.
Difurfuralketopentamethylen (Vorländer u. Hobohm) 481.
Digitalisglucoside (Bourquelot) 356. — Nachw. (Kiliani u. Munkert) 133.
Digitoxigenin (Kiliani) 791.
Digitoxin (Kiliani) 790.
Digitoxose (Kiliani) 791.
Diheptylthioharnstoff (Ponzio) 89.
Dihydro-cis-campholytsäure, Derivv. (Harris) 975.
Dihydrocuminsäure (Baeyer u. Villiger) 493.
Dihydrodimethyldiphenylpyrazin (Kolb) 40.
Dihydrohydroxycampholytische S. (Noyes) 974.
Dihydroxypyridin (Cohn) 433.
Dihydrophenazin (Hinsberg u. Garfunkel) 919.
Dihydrophtalsäure (Howe) 30.
Dihydrotrimethylchinolinjodhydrat, Krystallform (Negri) 285.
Dihydroxycamphotricarbonsäure (Kipping) 248.
Diimidotriphosphorsäure (Stokes) 967.
Diisoamyl, Nitrierung (Konowalow und Nikitin) 831.
Diisopropylbernsteinsäure, symmetrische, Derivv. (Auwers u. Schlosser) 581.
Dijodacetylen, eingentümliche Zers. (Meyer u. Pemsel) 79.

Dijodacetyloxybenzonitril (Auwers u. Ziegler) 1035.
Dijodoxybenzaldehyd (Auwers und Reis) 1036. — Derivv. (Mohr) 1093.
Dijodoxybenzaldoxim (Auwers u. Reis) 1035.
Dijodoxybenzoësäuremethylester (Auwers u. Reis) 1035.
Dijodoxybenzonitril (Auwers u. Reis) 1035.
Dijodsalicylsäure, Darst. des Phenylesters (Herzfeld) 911*.
Dijodsaligenin (Visser) 921.
Diketone, aromatische, Einw. von Thiophenol (Troeger u. Eggert) 290.
Dilöldimethylapionolcarbonsäure (Ciamician u. Silber) 437.
Dimethakrylsäure, Derivv. (Prentice) 955.
Dimethylamidoantipyrin (Knorr u. Stolz) 1029.
Dimethoxybenzoylpropionsäure (Hostmann) 663.
Dimethoxychinolin (Hirsch) 301.
Dimethoxydiphenylmethan (Mackenzie) 246.
Dimethoxyphenyloxazol (Minovici) 872.
Dimethylamidoantipyrinjodmethylat (Knorr u. Stolz) 1029.
Dimethylamidobenzaldehyd, Kondensation mit Chlorgallacetophenon (Friedländer u. Löwy) 1094.
Dimethylaminobernsteinsäure (Körner und Menozzi) 537.
Dimethylaminophenol, Rkk. (Lefèvre) 484.
Dimethylanemonin (Meyer) 303.
Dimethylanemoninhydrazon (Meyer) 303.
Dimethylanilin, Kondensationsprodukt mit Tribromxylenolbromid (Auwers u. Ziegler) 1034.
Dimethylanilin in d. Kryoskopie (Ampola u. Rimatori) 4.
Dimethylapionol (Ciamician u. Silber) 437.
Dimethylasparaginsäure (Körner u. Menozzi) 537.
Dimethylbernsteinsäure, asymmetrische, Derivv. (Auwers u. Schlosser) 581.
Dimethylchinolin (Fraenkel) 877.
Dimethylcyanursäure (Schiff) 90.
Dimethyldiphenylhexamethylen (Harries u. Eschenbach) 871.
Dimethyldiphenylpyrazin (Kolb) 40.
Dimethylenglukonsäure (Henneberg und Tollens) 471.
Dimethylformocarbothialdin (Delépine) 478.
Dimethylfraxetin, Krystallform (Boeris) 286.
Dimethylfumarsäure (Fittig) 494.
Dimethylgentisinaldehyd (Bouveault) 378.
Dimethylglutarsäure (Montemartini) 823. 888.
Dimethylglutarsäuren, symmetrische (Auwers u. Singhof) 583.
Dimethylglycidsäure (Prentice) 956.
Dimethylindoliumoxyhydrat (Brunner) 175.
Dimethylketotetrahydrochinoxalin (Hinsberg) 921.
Dimethylmalonitril (Errera u. Bertè) 891.
Dimethylmethylchinolin (Fraenkel) 877.
Dimethylnitramin (Franchimont u. Umbgrove) 705.
Dimethylpentandisäure (Montemartini) 823.
Dimethylphenetylsäure (Guerbet u. Béhal) 381.
Dimethylphenyldiketohydrinden (Blank) 1050.
Dimethylphenylcumalin (Severini) 1107.
Dimethylphtalimidin (Gabriel u. Giebe) 1095.
Dimethylpyrazolcarbonamidinnitrat, Krystallform (Dralle) 658.
Dinitroäthylbenzoylhydrazin (Giebe) 1103.
Dinitrobenzol, Einw. v. Alkalisulfit (Nietzki u Helbach) 1093.
Dinitrobenzylbenzidin (Francis) 173.
Dinitrodibenzyldiformylbenzidin (Francis) 174.
Dinitromethoxydiphenylamin (Fischer) 540.
Dinitronaphtaline, Bildg. (Gassmann) 177.
Dinitronitrosophenylhydroxylamin (Schultze) 1107.
Dinitrooxychinolin (Claus u. Dewitz) 429.
Dinitrophenolammoniak (Diepolder) 351.
Dinitrophloroglucindiäthyläther (Jackson u. Lamar) 969.
Dinitrophloroglucintriäthyläther (Jackson u. Lamar) 969.
Dioptas (Traube) 129.
Diosmin (Bjalobrzeski) 552.
Diosphenol (Bjalobrzeski) 552.
Diosphenolsäure (Bjalobrzeski) 552.
Dioxäthylbenzylamin (Gabriel u. Stelzner) 1051.
Dioxazinderivate, Synthese (Kehrmann u. Bürgin) 834.
Dioxyphenylsulfon (Hinsberg u. Himmelschein) 837.
Dioxyflavon (Friedländer u. Rüdt) 357.
Dioxymonosulfosäure (Friedländer u. Rüdt) 298.
Dioxynaphtalin (Friedländer u. Rüdt) 298.
Dioxynaphtalindisulfosäure (Friedländer u. Rüdt) 298.
Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Paul) 1058.
Dioxypropylmethylnitramin (Umbgrove u. Franchimont) 704.
Diparatolylharnstoff (Cazeneuve u. Moreau) 171.
Diphenacetylmalonsäureester (Schott) 822.
Diphenacyl, Darst. (Fritz) 154.
Diphenacylcyanessigsäure (Klobb) 782.
Diphentidincitronensäure (v. Heyden Nachf.) 615*.
Diphenylanthron (Haller und Guyot) 784.
Diphenylbenzenylhydrazidin (Engelhardt) 1106.
Diphenylbenzole (Chattaway und Evans) 246.
Diphenylbenzylsultam (Fritsch) 1101.
Diphenylbisdihydrochinazolin (Francis) 174.
Diphenylbuttersäure (Japp u. Lander) 173.
Diphenylcyklopentan (Japp u. Lander) 172.

Diphenylcyklopentenon (Japp u. Lander) 172.
Diphenylcyclopentenonylessigsäure (Japp und Murray) 707.
Diphenyldihydroaciazoxol (Söderbaum) 33.
Diphenyldihydrothioazoxol (Söderbaum) 33.
Diphenyldihydroxyglutarsäure (Japp und Lander) 172.
Diphenyldimethyltetrahydropyron (Vorländer und Hobohm) 95.
Diphenyldiphenylenäthylen (Klinger und und Lonnes) 839.
Diphenyldiphenylenpinakolin (Klinger und Lonnes) 837.
Diphenyldisulfonaminophenol (Hinsberg u. Himmelschein) 837.
Diphenyldisulfonphenylendiamin (Hinsberg und Himmelschein) 837.
Diphenylendithionyl (Genvresse) 797.
Diphenylfluorindin(Kehrmann u. Bürgin)36.
Diphenylfluorindindichlorhydrat (Kehrmann uud Bürgin) 487.
Diphenylfumarsäure (Japp und Lander) 172.
Diphenylharnstoff (Cazeneuve u. Moreau) 171.
Diphenylharnstoff (Guareschi) 540.
Diphenylhydrazinaldehydat (Causse) 169.
Diphenylhydrazinbenzylat (Causse) 169.
Diphenylhydrolutidindicarbonsäure (Lachowicz) 730.
Diphenylhydroxybuttersäure (Japp und Lander) 173.
Diphenylhydroxycyklopentenon (Japp und Lander) 171.
Diphenylhydroxycyklopentenonylessigs. (Japp nnd Murray) 707.
Diphenylimidazol (Minovici) 872.
Diphenylimidazol (Minovici) 873.
Diphenylisotetrazolon (Busch und Becker) 426.
Diphenyljodiniumjodid, Darst. aus dem Jodobenzol (Willgerodt) 836.
Diphenyljodoniumnitrat, Krystallform (Noyes u. Hapgood) 1083.
Diphenylmaleïnsäure (Japp und Lander) 172.
Diphenylnitromethan (Konowalow) 830.
Diphenyloctandion (Harries und Eschenbach) 871.
Diphenyloxäthylamin, Kondensationsprodd. (Söderbaum) 33.
Diphenyloxäthylurethan (Söderbaum) 33.
Diphenyloxytriazol (Widman) 489.
Diphenylphenhemazin (Sondheimer) 39.
Diphenylphenofluorindin (Kehrmann und Bürgin) 37.
Diphenylpyridon (Severini) 1107.
Diphenylpyrroldicarbonsäureester (Knorr und Schmidt) 10 9.
Diphenylsemicarbazid, Einw. v. salpetriger Säure (Busch und Becker) 426.
Diphenylsulfon, Oxy- und Amidoderivate (Hinsberg und Himmelschein) 836.
Diphenylsulfosemicarbazid, Einw. von salpetriger Säure (Busch und Becker) 426.
Diphenyltetrazol (Wedekind) 539.
Diphenyltetrazol, Synthese (Wedekind) 538.
Diphtherie, Erkennung (Kanthack und Stephens) 118.
Diphtheriebacillen, verzweigte (Bernheim u. Folger) 636.
Diphtheriebacillus, Lebensfähigkeit (Reyes) 544.
Diphtheriegift (Kossel) 545.
Diphtherietoxin, Bereitung (Nicolle) 438.
Dipiperonaltriacetophenon (v. Kostanecki u. Schneider) 486.
Dipropylacetamid (Errera) 892.
Dipropyläthylmethan (Oberreit) 821.
Dipropylessigester (Oberreit) 821.
Dipropylmalonitril (Errera u. Bertè) 891.
Dipropylmalonitril, Reduktion (Errera) 892.
Direkt-Bronzebraun (Reverdin) 643.
Disaccharide, Einw. v. Alkalilauge auf d. Phenylosazone (Lintner) 891.
Disazofarbstoff, direkt färbender, sekundärer, Darst. (Farbenfabriken) 407*. — primärer, Darst. aus p-Phenylendiamin u. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_3-disulfosäure (Aktienges. f. Anilinfabr.) 280*.
Disazofarbstoffe, Baumwolle direkt färbende aus Diamidophenylazimidobenzol, Darst. (Farbwerke) 408*. — blaue, gemischte, Erzeugung auf der Faser aus Dianisidln, β-Naphtol, Dioxynaphtalinon, Naphtolcarbonss. (Farbwerke) 646*. — Darst. unter Anw. v. γ-Amidonaphtolsulfos. (Cassella & Co.) 648*. — aus monoalkylierter α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfos., Darst. (Cassella & Co.) 376*. — primäre, Erzeugung mit Hilfe der Amidonaphtole (Cassella & Co.) 328*. — substantive, Darst. aus β_1-β_2-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfos. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 280*.
Dissociation, elektrolytische, einiger SS., Wärmetönung (Kortright) 4; Lsgg. in Ameisens. (Tessarin) 74; d. W. (Loewenherz) 522. — polyhalogener Metallverbb. in wss. Lsg. (Jakowkin) 228. — durch W. (Jones u. Allen) 6.
Dissociationsgrad von Elektrolyten bei 0° (Wildermann) 380.
Disthen (Traube) 129.
Disulfide, Einw. v. Ammoniak und Aminbasen (Busch u. Stern) 895.
Dithiënylphenylmethan (Töhl und Nahke) 827.
Dithioacetylaceton, Krystallform (Negri) 285.
Dithiobenzylbuttersäureester (Autenrieth) 419. 580.
Ditolhydroxamsäure, Krystallform (Lossen) 654.

Ditoluylweinsäuren, Methyl- u. Äthyläther (Frankland u. Wharton) 700.
Ditolylharnstoff (Cazeneuve u. Moreau) 171.
Ditolylharnstoffe (Guareschi) 540.
Doppelbromide (Varet) 883.
Doppelchloride (Varet) 773.
Doppelcyanide (Varet) 481.
Doppelsilikate d. Kalis mit anderen Basen (Duboin) 1081.
Drachenblut (Dieterich) 123.
Dracoalban (Tschirch u. Dieterich) 713.
Dracoresen (Tschirch u. Dieterich) 713.
Dracoresinotannol (Tschirch u. Dieterich) 713.
Drahtdreiecke, siehe: Thondreiecke.
Drawn (Dyer u. Gilbard) 676.
Drehung, optische, stereoisomere Verbb. (Walden) 617.
Drehungsvermögen (Pope) 248. — magnetisches (Perkin) 281; insbesondere v. aromatischen Verbb. (Perkin) 699. — optisches, Einfluſs d. Bindung (Walden) 881.
Drüsenpepton, Ernährungsverss. (Ellinger) 105.
Duboisin (Gadamer) 795.
Düngemittel, Analyse (Lord) 62. — Best. der Wirksamkeit des organischen Stickstoffs (Johnson u. Jenkins) 447. — für Pflanzen (Thompson) 279*.
Düngungsversuch mit reinen Pflanzennährsalzen bei Kohlarten (Otto) 198.
Dulcin, Nachw. (Dennhardt) 1134.
Dumasin (Vorländer u. Hobohm) 481.
Durochinon (Rügheimer u. Hankel) 869.
Durohydrochinon, Derivv. (Rügheimer u. Hankel) 870.
Durolcarbonss. (Meyer u. Wöhler) 1089.
Dynamoelektrische Maschinen (Thompson) [612].

Ecgonin (Willstätter) 301. 846. — Alaun (Orlow) 591.
Ecgoninäthylester (Willstätter) 847.
Ecgoninjodmethylat (Willstätter) 846.
Ecgoninmethylesterjodmethylat (Willstätter) 846.
Echttürkischrosa, Erzeugung auf vegetabilischen Gespinnsten (Hölken & Co.) 408*.
Echttürkischrot, Erzeugung auf vegetabilischen Gespinnsten (Hölken & Co.) 408*.
Edelmetalle, Extraktion (Mactear) 375*.
Edestin (Osborne u. Campbell) 305.
Eigelb, künstl. 194. — Nachw. (Bein) 807; (Spaeth) 808.
Eisen, Allotropie u. Passivität (Senderens) 149. — Best. in Erzen (Ross) 1010; d. P (Fairbanks) 878; des S (Schulte) 1132. — Einw. v. Halogenverbb. d. Phosphors (Granger) 530; auf Lsgg. von Metallnitraten (Senderens) 149. — elektrolytische Best. (Nicholson und Avery) 450. — Entfernung v. Schwefel (Dyer) 456*. — kolorimetrische Best. kleiner Mengen (Bornträger) 207. — Korrosion durch Teer (Carulla) 268. — Nachw. (Alvarez u. Jean) 513. — Resorption (Gaule) 849; u. Ausscheidung im Darmkanal (Hochhaus und Quincke) 107. — Sättigungsvermögen für Kohlenstoff (v. Jüptner) 658. — Schmelzen in Tiegeln mittels Elektrizität (Thwaite) 215. — Verbb. mit Phosphor (Granger) 916. — Verflüchtigung (Moissan) 702.
Eisenalbuminat, Darst. (Altmann) 614*.
Eisencarbonyl, Konst. (da Silva) 414.
Eisenchlorid, Geschwindigkeit d. Rk. mit Zinnchlorür (Noyes) 990. — Hydrolyse (Goodwin) 998. — Rk. (Apéry) 804.
Eisenerze, Best. d. Mn (Büttgenbach) 1134.
Eisenoxyd, Best. in Mineralphosphaten (Gladding) 686. 687.
Eisenoxydfarbe, rote, Darst. (Mac Culloch) 695*.
Eisenoxydul, Darst. (Mills) 72*.
Eisenreaktion in tierischen Geweben (Quincke) 201.
Eisensaccharat (Äthenstädt u. Redeker) 982.
Eisensäuerling d. Falkenhayn-Quelle (Ludwig u. Smita) 754.
Eisenverbindungen, Schicksal im Verdauungskanal (Gaule) 849.
Eisubstanz, Veränderungen (Rubner) 1122.
Eiweiſs, Abbau im menschlichen Organismus (Bödtker) 106. — Abspaltung eines Pyridinderiv. (Cohn) 433. — Best. im Harn (Georges) 565; (Wassiljew) 1012. — künstl. 194. — quantitative Spaltung durch Salzs. (Cohn) 385. — Silberverbb. (Liebrecht u. Röhmann) 1070*. — Zerfallprodd. bei peptischer u. tryptischer Verdauung (Fraenkel) 1122. — Zers. im Magen (Strauss) 109.
Eiweiſskörper der eiterigen Urine (Leidié) 743. — d. Muskelplasmas, Einwrkg. von Giften (v. Fürth) 386. — neue Klasse v. Verbb. (Blum) 385.
Eiweiſsstoffe, Resorption im Dünndarm (Friedländer) 105.
Eiweiſsstoffwechsel (Hillebrecht) 1124.
Eiweiſssubstanzen, Beziehungen zur Ailoxurkörperausscheidung im Harn (Hess u. Schmoll) 107.
Eiweiſszerfall (Munk) 391.
Eiweiſszersetzung, bakterielle, Einfluſs d. Milchzuckers (Seelig) 978.
Eläolithsyenit (Osann) 55.
Elastizitätskoeffizienten, als Funktionen d. Molekulargewichte u. spezifische Wärme (Förster) 988.
Elektrochemie, Bedeutung für die organ. Chemie (Loeb) 521. — Grundzüge (Lüpke) [404]. — Handbuch (Ahrens) [691].
Elektrochemische Industrie, Entwicklung (Oettel) [1014].

Elektrochemische Laboratorien, Einrichtung (Krüger) 329. 459. 763.
Elektromotorische Kräfte, Temperaturkoeffizienten (Lovén) 617.
Elektromotorische Kraft (Bucherer) 521.
Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie (Neumann) [612]. — organische Verbb. (Löb) [611]. — d. Salze v. Monohydroxyss. (Walker) 700. — v. Salzen organ. Säuren (Schall) 699. — d. Salzs. als Vorlesungsvers. (Pickel) 462; (Higley u. Howard) 464.
Elektrolyseur, neuer (Tommasi) 1.
Elektrosynthese, organ. Verbb. (Löb) [611].
Elektrolytische Darst. einer neuen Klasse oxydierender Substanzen (Constam und v. Hansen) 881.
Elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid (Lorenz) 329.
Elektrolytischer App. (Gawalowski) 1075.
Elektrolytischer Zustand d. Lsgg. v. Salzen u. Säuren in Methylalkohol (Zelinsky u. Krapiwin) 991.
Elektrotechnik, Katechismus (Schwartze) [1014].
Elemente, Entstehung (Flawitzky) 231. — periodische Klassifikation (Wyrouboff) 522. — spektroskopische Unterss. (Stas) 228.
Ellagsäure (Perkin u. Gunnell) 741.
Emaille französischen Ursprungs (Emmerling) 268.
Emetin, Konst. (Kunz-Krause) 894.
Endesmin (Maiden u. Smith) 122.
Energie, Erhaltung im Tierkörper (Zuntz) 390.
Energieumsatz volljähriger Ochsen bei Erhaltungsfutter (Kellner, Köhler, Bernstein, Zielstorff, Hartung u. Lührig) 681.
Enol (Hantzsch) 997.
Enteisenung des Grundwassers (Dunbar) 593. — von Röhrenbrunnen und fertige Kesselbrunnen (Lübbert) 594.
Entsilberungsverfahren, elektrolytisches (Tommasi) 519.
Entwickler, leuchtende (Helheim) 372.
Enzyme (Fermi) 800. — eiweißsverdauende (Hjort) 390. — Natur (Arthus) 437.
Epidot (Weinschenk) 311.
Erbium, kolloidale Verbb. (Delafontaine) 339.
Erbse, Proteïde (Osborne und Campbell) 434.
Erdöl, Bildung (Ochsenius) 313. — Entflammungspunkt (Kast u. Rose) 142. 220. — Entstehung (Ochsenius) 57. — Vork., Gewinnung und Entstehung im Unter-Elsaſs (Van Warweke) 558. — Siehe: Naphta. — Siehe: Petroleum.
Erdölbildung, Theorie (Heusler) 144. 276.
Erdöllampen (Kast u. Rose) 142. 220.
Erdölprodukte, Einfl. von Sonnenlicht und Luft (Ostrejko) 608. — Wertbest. (Kissling) 220; (Singer) 221.
Erguſsgesteine, oberpermische u. eruptive, im Südostflügel des pfälzischen Sattels (Leppla) 556.
Ernährung, tierische (Pasqualis) 104.
Erze, Best. d. S (Stansbie) 1009.
Essigsäured, halogensubstituierte, Esterifikation (Lichty) 470.
Ester dreibasischer Säuren, Verseifung (Hjelt) 536. — fünf-, sechs- und siebenbasischer Fettss., Synthese (Bischoff) 345. — Unterschied von Salzen (Rosenstiehl) 487.
Esterbildung (Meyer) 156; (Goldschmidt) 820. — indirekte (Petersen) 524. — Theorie (Wegscheider) 1096.
Esterifizierungswärme, Messung (Cavalier) 409.
Eucaïn (Vulpius) 121; (Vinci) 393; (Merling) 709.
Eugenol, Einw. v. HBr (Mouren) 781.
Eurhodine, am Azinstiekstoff alkylierte, Sulfoss. (Farbenfabriken) 376*.
Eurhodin, am Azinstickstoff alkyliert, Darst. (Farbenfabriken) 1143*.
Eurythrol 398; (Aufrecht) 550.
Euxanthon (Perkin) 971.
Explosionen (Hoitsema) 987.
Explosivstoffe, Geschichte (v. Romocki) [693].
Exsikkatoraufsatz (Reitmair) 1073.
Extractum Felicis (Kraft) 400. — Hydrastis liquidum (Hegland) 454.
Extraktionsapparat, verbesserter (Peters u. Rost) 697. — für Futtermittelanalysen (Beeson) 716.
Extraktionsapparate (Marx) 770.

Fäkalien, Verluste durch Zusatzmittel (Pfeiffer u. Hansen) 196.
Fälschungen in Ägypten (Van Hamel Roos und Harmens) 193. — in Deutschland (Fischer und Beythien) 193. 546. — in Frankreich (Lévêque) 194; (Pajot) 546. — in Holland (Lam) 194. — in der Schweiz (Schaffer) 547.
Fahlerz (Liversidge) 753.
Farbbasen d. Triphenylmethanreihe, Konst. (Weil) 243.
Farben, echte, durch Oxydation organische Farbstoffe mit primären Amidogruppen (Reisz) 1071*. — weiſse, Analyse (Thompson) 369.
Farbenindustrie, Fortschritte im Jahre 1895 (Ehrmann) 605. 1140.
Farbenbeziehungen von Atomen, Ionen u. Molekülen (Lea) 282.
Farbenfabrikation (Paul) 909.
Farbenphotographie (Wall) 372.
Farbstoff v. Amanita muscaria (Griffiths) 306. — blaugrüner beizenfärbender, Darst. (Durand, Huguenin & Co.) 983*. — blauvioletter, aus α_1-α_4-Dinitronaph-

talin (Badische Anilin- u. Sodaf.) 1072*. — gelber, aus Toluylendiaminsulfosäure, Darst. (Oehler) 695*. — gelber, aus dem Einwirkungsprod. von Schwefelsäure auf Mineralöle (Frasch) 1044*. — d. Pyrongruppe, basischer (Farbwerk Mühlheim) 695*. — d. Rinde v. Myrica nagi (Perkin u. Hummel) 669.
Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon, blaue, beizenfärbende (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1148*. — der Triphenylmethanreihe, violette bis blaue (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 1072*. — Farbstoffe, basische, aus substituierten α_1-β_4-Naphtylendiaminen, Darst. (Farbenfabriken) 406*. — beizenfärbende aus substituierten Fluoresceïnen, Darst. (Farbwerke) 408*. — aus Flavo- u. Anthrapurpurinsulfos., Darst. (Farbwerke) 408*. — aus d. Gruppe d. m-Amidophenolphtaleïns, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 647*. — methylierte, Hydrolyse (Rosenstiehl) 779. — natürliche gelbe, Säureverbb. (Perkin) 970. — neuere (Reverdin) 642. — der Pyroningruppe (Biehringer) 1111. — aus Salicylmetaphosphors. und Phenolen, Darst. (Schultze) 567*. — scharlachrote, Darst. d. Safraninreihe (Farbwerk Mühlheim) 408*. — Spektralanalyse (Buss) 315. — toxikologisch und pharmakognostisch wichtige (Buss) 511. 682. — violettblaue basische, Darst. (Farbwerk Mühlheim) 408*. — violette bis blaue basische, aus alkylierter Safraninen u. aromatischen Diaminen, Darst. (Farbwerke) 695*. — walk-, alkali-, kalk- u. lichtechte, Darst. auf d. Wollfaser (Farbwerke) 646*. — wasserlösliche blaue beizenfärbende, Darst. aus Dinitroanthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 983*.
Faserstoffe, pflanzliche, Verholzung (Herzog) 826.
Feigenweine (Lévêque) 194.
Felle, enthaarende Wrkg. d. Kalkäschers (Haenlein) 611.
Ferment, oxydatives (Pohl) 1122.
Fermentative Prozesse in den Organen (Biondi) 106.
Fermente, nitrifizierende, Ernährung (Godlewski) 687.
Ferricyanammonium, Darst. (Tarugi) 629.
Ferricyansalze als Oxydationsmittel (Kassner) 348.
Ferrinitrat, hydrolytische Zers. (Antony u. Gigli) 149.
Ferripyrinverbandstoffe 398.
Ferrisulfat, hydrolytische Zers. (Antony u. Gigli) 149.
Ferrite (Howe u. Sauveur) 652.
Ferrostyptin (Eichengrün; neue Arzneimittel) 398.
Ferrum oxydat. sacchar. solub. verum (Athenstädt u. Redeker) 982.
Feste Körper, Lösbarkeit in Gasen (Arctowski) 773.
Fett, Best. in Milch (Kurzwig) 1185. — v. Weizen- und Roggenmehl (Spaeth) 691. — Zerstörung durch Schimmelpilze (Ritthausen u. Baumann) 680.
Fette, Best. d. unverseifbaren, bezw. schwer verseifbaren Bestandteile (Herbig) 985. — Beurteilung nach quantitativen Methoden (Weiss) 814. — Bedeutung bei d. Muskelarbeit (Chauveau, Tissot u. de Varigny) 104. — Best. d. freien Fettss. (Waltke & Co.) 323. — Best. d. Identität (v. Asbóth) 717. — Best. in Organen (Dormeyer) 1135. — des Fleisches (Bogdanow) 1121. — physiologische Chemie (Coronedi u. Marchetti) 1041. — Ranzigwerden (Späth) 726. — Refraktometer- u. Jodzahl (Hefelmann) 1012. — Umwandlung in Kohlehydrate während d. Hungerns (Chauveau) 104. — Unters. (Heiler) 322; (Dieterich) 1135. — Unters. durch Best. d. kritischen Temperatur (Dieterich) 517. — vegetabilische (Andés) [648]. — Verseifbarkeit und Verseifungszahl (Holde) 142. — Vorprüfung (Vogtherr) 688.
Fettkörper, oxydativer Abbau (Pohl) 388.
Fettsäureester, Einw. von Äthyljodid und Zink (Michael) 417. — Kondensation mit Ketonen und Ketonss. (Perkin jr. und Thorpe) 728.
Fettsäuren, Best. in Organen (Dormeyer) 1135. — Elektrolyse (Hamonet) 576. — flüchtige, Best. (Karsch) 565. — freie, Best. in Fetten u. Ölen (Waltke & Co.) 323. — kritische Temperaturen (Dieterich) 852. — Refraktometer- u. Jodzahl (Hefelmann) 1012.
Fibrin, Ausscheidung (Klein) 548.
Filicin (Böhm) 1036.
Filicinsäureäthylester (Boehm) 1038.
Filicinsäuremethylester (Boehm) 1038.
Filixsäure, Best. (Kraft) 401. — Identifizierung (Bocchi) 1137.
Filixsäuregruppe (Boehm) 1036.
Filtriergestelle für analytische Arbeiten (Omeis) 755.
Fisetin (Perkin u. Gunnell) 741.
Fisetinsulfosäure (Herzig) 738.
Flamme, Natur (Haber) 570.
Flammen, Temperatur (Hartley) 4.
Flavaspidsäure (Boehm) 1037.
Flavonderivate (Friedländer u. Rüdt) 357; (Friedländer u. Löwy) 1093.
Flecke v. Mineralölen, Entfernung (Wallach & Co. u. Schweitzer) 1074*.
Fleisch, Nahrungsmittelchemie (Winternitz) 897. — tuberkulöses, Anw. zu Genufszwecken (Rumpel) 595.
Fleischfette (Bogdanow) 1121.
Fleischsäure (Winternitz) 898. — Oxydation (Balke) 743.

Fleischvergiftung (Silberschmidt) 942. — mit Symptomen von Botulismus (Van Ermengem) 51.
Fleischvergiftungen, Krankheitserreger (Kaensche) 941.
Fleischwaren, Best. d. Stärke (Mayrhofer) 70.
Flüssigkeiten, pathologische, Zuckergehalt (Pascheles) 50.
Flüssigkeitsketten, Theorie (Lovén) 882.
Fluor, Nachw. und Best. im Wein und in Quellwässern (Sestini) 1008. — Nachw. sehr geringer Mengen im Bier (Windisch) 60; (Brand) 512.
Fluorammonium in d. Brauerei (Windisch) 141.
Fluoren (Hodgkinson) 179.
Fluoreszenz (Schmidt) 329.
Fluorindin (Fischer u. Dischinger) 292.
Fluorindine, Konstitution (Kehrmann und Bürgin) 36.
Fluorwasserstoffsäure (Stahl) 60.
Folia Bucco (Bjalobrzeski) 551.
Formaldehyd, Bedeutung als Desinfektionsmittel (Walter) 119. — Best. (Smith) 266. — Eigenschaften und Anw. (Bird) 938. — Einw. v. W. (Delépine) 474. — Einw. auf Weins. u. Salzs. (Henneberg u. Tollens) 478. — Kondensationsprodd. mit aromatischen Hydroxylaminen (Kalle & Co.) 1048*. — Kondensationsprod. mit Gallussäure (Merck) 615*. — Kondensationsprod. mit Tannin (Merck) 1016*. — Nachw. (Leonard) 267. — Nachw. in d. Milch (Denigès) 808. — Nachw. (Lebbin) 980. — Rolle bei der Assimilation (Delépine) 474; (Bach) 497. — Verb. mit Aloïn (Merck) 279*.
Formaldehyddämpfe, Desinfektion (Roux u. Trillat; Bosc) 120; (Vaillard und Lemoine) 903.
Formaldehydgelatine (Van Vloten) 125; (Weyland) 550.
Formaldehydlauge (Barthel) 227.
Formaldehydphloroglucid (Councler) 486.
Formalin, Bedeutung als Desinfektionsmittel (Walter) 119. — Desinfektionskraft (Strehl) 438.
Formalterephtaldihydrazin (Davidis) 732.
Formaminodiphenyl (Pictet u. Hubert) 42.
Formazylameisenester (v. Pechmann) 835.
Formazylsulfosäure (v. Pechmann) 835.
Formel chem. Verbb., Best. (Sestini) 381.
Formiate, Darst. (Goldschmidt) 221*.
Formopyrin 398. — v. Marcourt (Stolz) 481.
Formylacetanilid (Wheeler) 972.
Formylamidoantipyrin (Knorr und Stolz) 1029.
Formylbenzanilid (Wheeler u. Boltwood) 32; (Wheeler u. Mac Farland) 353.
Formylbenztoluid (Wheeler u. Boltwood) 32; (Wheeler u. Mac Farland) 353.
Formylessigester, Natriumderivv. (Michael) 344.
Formylharnstoffderivate (v. Gorski) 826.
Formylmalonursäure (v. Gorski) 826.
Formylmalursäure (v. Gorski) 827.
Formylnaphtylamin, Quecksilberverbind. (Wheeler u. Mac Farland) 353.
Formylnormalbutyranilid (Wheeler) 972.
Formyloxalursäure (v. Gorski) 827.
Formylphenylhydrazin (Freer u. Sherman jr.) 469.
Formylpropionanilid (Wheeler) 972.
Formylracemursäure (v. Gorski) 827.
Formylstearanilid (Wheeler) 972.
Formylsuccinursäure (v. Gorski) 827.
Frauenmilch, Best. der Laktose (Thibault) 368.
Fruchtätherbildung durch Hefen in Grünmalz u. in Würzen (Lindner) 273.
Fruktosealdazin (Davidis) 1104.
Fuchsin, Unterscheidung v. Säurefuchsin S (Cazeneuve) 162.
Fuchsinbasen, Fällung mit Alkalien (Prud'homme) 352.
Fuchsine, Eigenschaften (Prud'homme) 352. — Konst. (Rosenstiehl) 487. — Oxydation mit Bleisuperoxyd und Eisessig (Prud'homme) 352.
Fulminate (Holleman) 629.
Fumarsäure (Körner u. Menozzi) 537.
Fumarsäureperoxyd (Vanino u. Thiele) 423.
Furalacetophenon (v. Kostanecki u. Podrajansky) 871.
Furaldiacetophenon (v. Kostanecki u. Podrajansky) 871.
Furaldimethyltolylketon (v. Kostanecki u. Podrajansky) 871.
Furalmethyltolylketon (v. Kostanecki und Podrajansky) 871.
Furfuramid (Modica) 310.
Furfurin (Modica) 310.
Furfurol, Giftigkeit (Joffroy u. Serveaux) 51. — Kondensation mit Chlorgallacetophenon (Friedländer u. Löwy) 1094.
Furol, Einw. auf Acetophenon (v. Kostanecki u. Podrajansky) 871.

Gabbros aus d. oberen Val Susa (Piolti) 262. — v. d. Westküste d. Champlainsees (Kemp) 262.
Gärung, alkoholische (Biourge) 109; der Wachholderbeeren (Kafsner) 633. — ammoniakalische, der Harns. (Sestini) 684. — der Harns. durch Mikroorganismen (Gérard) 684.
Gärungserscheinungen, Leben, Beziehungen d. osmotischen Druckes (Prior) 271.
Gärungsprozesse in d. Organen (Biondi) 106.
Gärversuche im Kleinen (Hantke) 273.
Galaktochloral (Hanriot) 83. 398.
Galaktose, Ammoniakderivv. (de Bruyn u. Van Leent) 23. — Trennung v. Arabinose (Subaschow) 184.
Galbanum (Dieterich) 124.

Galenische Präparate, Identitätsrkk. (Dieterich) 366.
Gallerten, Eigenschaften (Liesegang) 524.
Gallussäure (Perkin und Gunnell) 741. — Chlorierung (Biétrix) 379. — Einw. von Antipyrin (Patein und Dufau) 779. — Einw. v. Phenylhydrazin (Biétrix) 298. — Farbenrk. (Harnack) 804. — Kondensationsprod. mit Formaldehyd (Merck) 615*.
Gasanalysen, App. zur Ausführung (Cario) 1070*.
Gasanalytische App. (Bleier) 446.
Gasbürette, neue (de Koninck) 200.
Gase, Abkühlung (Hampson) 456*. — Lösbarkeit fester Körper (Arctowski) 773. — Vergiftung, Verhütung und Heilung (Herman) 119. — Verlauf chem. Rkk. (Cohen) 523.
Gasflamme, Heizkraft (Haber) 571.
Gasgärungen im Magensafte (Bial) 1089.
Gasometrie, Kompensationsmethode (v. Than) 523.
Gasregulator (Saarbach) 228.
Gaswechsel, respiratorischer (Chauveau) 104; (Chauveau u. Laulanié) 105.
Geranial (Tassinari) 895.
Gefrierpunkt verdünnter wss. Lsgg., Best. (Ponsot) 569. — einer wss. Lsg., Erniedrigung (Ponsot) 990.
Gefrierpunktserniedrigungen sehr verdünnter Lsgg. (Abegg) 460.
Gehlenitkrystalle in Schlacken v. Příbram (Heberdey) 257.
Gelbsäure (Friedländer u. Rüdt) 298.
Gemälde, wetterfester Überzug (Pils) 567*.
Gentisin (Perkin) 971.
Geologie d. Ponzainsel (Schneider) 754.
Geraniol (Gildemeister) 356; (Duyk) 977.
Geraniumöl (Duyk) 977.
Geraniumsäurenitril (Barbier u. Bouveault) 783.
Gerbsäure, Konst. (Schiff) 1049.
Gerbstoff, gewichtsanalytische Bestimmung (Maschke) 935.
Gerbverfahren (Kornacher, Diesel & Weise) 568*.
Gerstenwein, Fabrikation (Kayser) 327.
Gesetze d. aktiven Massen und d. osmotischen Druckes (Jakowkin) 524. — von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc., Zusammenhang (Bakker) 620.
Gesteine d. Insel San Pietro (Bertolio) 556. — künstl. Darst. (Schmutz) 262. — sedimentäre, vom Pigeon Point (Bayley) 557.
Getreide, Ausbeute beim Mahlen (Balland) 192. — Nährwert (Camilla) 545.
Getreidekleber, unmittelbare Bestandteile (Fleurent) 631.
Gewebe, pflanzliche, künstl. Versteinerung (Clerici) 304.
Gewicht, spez., Best. (Loviton) 954. — spezifisches, Einstellung auf ein bestimmtes (Weiss) 818. — spez., v. Fll., Best. (Zaloziecki) 770.
Gewichte, spez., von Gemischen normaler Fll. (Linebarger) 229.
Gewichtsaräometer, neue (Lohnstein) 457.
Gewürze (Busse) 189. — Verfälschungen (Späth) 904.
Gingergrasöl (Gildemeister u. Stephan) 356.
Glabrificine (Gruber) 116.
Glanzcellulose (Cross u. Bevan) 275.
Glaubersalzquellen, Ermittelung d. Gehaltes an festen Substanzen (Gawalowski) 595.
Glaukonit (Zjemjatschewsky) 510.
Glaukophan v. Beaume (Colomba) 312.
Gletscher von la Meije, seltene Mineralien (Lacroix) 313.
Glucosamin, salzsaures, Oxim (Winterstein) 85.
Glucose, Best. (Causse; Gerrard) 185. — Best. im Harn (Van Ketel) 811.
Glucosealdazin (Davidis) 1104.
Glucosebenzosazon (Davidis) 1104.
Glucosen in d. Brauerei, Handelsanalysen (Denamur) 370.
Glykosurie nach d. Kohlenoxydvergiftung (Straub) 1040.
Glühlicht durch carburierte Luft (Hancock, Craig u. Hancock) 456*.
Glutamin, Verbreitung in den Pflanzen (Schulze) 495.
Glutarsäure, Veränderung durch d. Organismus (Marfori) 106.
Glutarsäuren (Auwers) 580. — substituierte, Anile u. Anilss. (Auwers) 582.
Glyceride (Dieterich) 400.
Glycerin (Lefèvre) 142. — Best. in Wein und Bier (Sostegni) 136. — Destillation (Van Ruymbeke u. Jobbins) 645*.
Glycerinbildung, Abhängigkeit von den Gärungsbedingungen (Kulisch) 604.
Glycerinphosphate (Delage und Guillard; Mundorff) 125.
Glycerinphosphorsäure (Delage u. Guillard) 125.
Glycerinsäure, neue Darstellungsmethode (Caseneuve) 80.
Glycerose (Péré) 712.
Glykogen, Verbrauch bei tetanischer Muskelreizung (Seegen) 891.
Glykosid v. Adonis aestivalis (Kromer) 590.
Glyokolsäureäther, Oxim (Steyrer u. Seng) 890.
Glyoxaline (Kulisch) 290.
Glyoxalosazon (Lintner) 891.
Glyoxylester (Bouveault) 27.
Glyoxylsäuren (Bouveault) 27. — aromatische, Einw. v. Hydrazin (Bouveault) 379.
Gold, Cyanidverfahren (Goyder) 324. — Einw. v. Eisenchlorid (Mac Ilhiney) 917. — Extraktion (Mac Ilhiney) 189; (Mactear) 375*. — Extraktion mit KCy (Goyder) 324; (Loevy) 325. — Doppelsulfide mit anderen Metallen (Maclaurin) 653.

— Lösungsfähigkeit in Cyankaliumlaugen (Bock) 520. — moosförmiges (Liversidge) 256. — Schmelzpunkt (Holmau, Laurence und Barr) 336. — Trennung vom Silber (Richards) 363; (Borchers) 688. — Verflüchtigung (Moissan) 702.
Goldamalgam, Einw. v. Salpeters. (Fedorow) 261.
Golderze, Chlorierung (Hawkins) 269.
Goldhaltige Erze, Propieren durch Amalgamation u. mit d. Lötrohre (Leonard) 65.
Goldsilberlegierungen, Behandlung mit KCy (Maclaurin) 653.
Goldsulfid, Verh. gg. Salpeters. (Antony u. Lucchesi) 1088.
Granatanin, Konst. (Ciamician u. Silber) 894.
Granatolinjodmethylat, Krystallform (Negri) 284.
Granatwurzelrinde, Alkaloide (Ciamician u. Silber) 894.
Graphit (Moissan) 466.
Greenockit, amorpher, d. Lauriumgebirges (Christomanos) 507.
Grubenexplosionen (Orsman) 267.
Grubenhölzer, Imprägnieren (Martin) 1067.
Grün, Braunschweiger (Parry und Coste) 826.
Grundierfarben (v. Brenner) 567*.
Grundwasser, eisenhaltiges, Natur u. Behandlung (Dunbar) 592.
Gruyèrekäse, Zubereitung (Dornic) 680.
Guäthol 1127.
Guajacetin 398; (Strauss) 941.
Guajacol, Trennung von der im Kreosot enthaltenen einatomigen Phenolen (Kumpf) 1016*.
Guanazol, Krystallform (Negri) 285.
Guanidin (Pellizzari) 892.
Guano, Best. d. Harns. (Stutzer und Karlowa) 812.
Gummigutthars (Tassinari) 895.
Gufseisen, Best. d. S (Boucher) 684.
Gufsstahl, Gehalt an Phosphor u. Schwefel (Kern) 763.

Hämateïn (Perkin) 971.
Häminal (Aufrecht) 398.
Häute, Schwellen (Schmeltzer und Aschman) 568*.
Halogene, Verh. gegen Röntgenstrahlen (Sehrwald) 771.
Halogenketoxime (Scholl u. Matthaiopoulos) 245.
Halogennitrobenzole (Ullmann) 588.
Halogenwasserstoffe, Verh. in tiefen Temperaturen (Estreicher) 883.
Haloidsäuren, Verh. in niederen Temperaturen (Estreicher) 883.
Handbuch d. chem. Technologie (Dammer) [910].
Handelsfuttermittel, Sandgehalt (Schulze) 679.
Handelssaccharine, Unters. (Hefelmann) 192; (Langbein) 690.
Harn, Best. von Aceton (Argenson) 811. — Best. des Eiweifses (Georges) 565; (Wassiljew) 1012. — Best. der Glucose (Van Ketel) 811. — Best. d. Harnstoffs (Riegler) 812. — Chem. Veränderungen (Strasser) 46. — Gehalt an Schwefel- u. Ätherschwefellss. bei Wurmblutarmut (Eckert) 396. — Rk. und Lösungsfähigkeit für Harns. (Haupt) 48. — Säureausfuhr (Haussmann) 387.
Harne, eiterige, Eiweifskörper (Leidié) 743.
Harnsäure, ammoniakalische Gärung (Sestini) 634. — Best. (Drabtschick) 368. — Best. auf gasvolumetrischem Wege (Riegler) 602. — Best. im Guano (Stutzer u. Karlowa) 812. — Gärung durch Mikroorganismen (Gérard) 634.
Harnstoff, Best. im Harn (Riegler) 812. — Bildung durch Oxydation (Hofmeister) 389.
Harnstoffe, acidylierte (Dixon) 26. — Aromatische, symmetrische (Cazeneuve und Moreau) 170.
Harze (Tschirch) 878. — Nachw. v. Vanillin (Dieterich) 364. — Neuere Chemie (Dieterich) 123.
Harzöl, Nachw. in fetten Ölen (Cornette) 564.
Harzsaure Metalloxyde (Amsel) 607.
Harzuntersuchungsmethoden (Dieterich) 1137.
Haselnufsöl (Schöttler) 417.
Hautpulverfilter (Jenks) 453.
Heber, neuer (Reinhardt) 457.
Hefepilz, Biologie (Bial) 1039.
Hefe, gärende, Einfl. d. Sauerstoffs (Rapp) 899. — Beben, Beziehungen des osmotischen Druckes (Prior) 271. — Aufbewahrung in Saccharoselsg. (Holm) 250. — Reinzucht (Seyffert) 218. — Reinzüchtung (Will) 633. — Sporen- und Glykogenbildung (Lindner) 938.
Hefegut, künstl. Säuerung (Lafar) 140. — Milchsäuregärung (Leichmann) 254.
Heideboden d. Dordogne, Kultivierung (Bouilhac) 195.
Heilpflanzen Brasiliens (Peckolt) 714.
Heilquellen zu Hypate (Dambergis) 951.
Heizmaterialien, Best. der Verbrennungswärme (Hempel) 373.
Helium (Ramsay und Collie) 147; (Mugdan) [1014]; (Brauner) 1079. — in den Gasen aus den Quellen von Bath (Rayleigh) 147. — Homogenität (Ramsay u. Collie) 572. 916. — Stellung unter den Elementen (Ramsay) 335. — Verflüssigung (Olszewski) 885.
Hemimellithsäure, Esterbildung (Meyer) 156.
Heptylsenföl (Ponzio) 89.
Hexaarsenmonosulfid (Schuller) 774.

Hexadien (Fournier) 78.
Hexahydrobenzylamincarbonsäure (Einhorn) 242.
Hexahydrocarbostyril, Krystallform (v. (Haushofer) 659.
Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure (Einhorn) 242.
Hexahydrophenylamidoessigsäure (Einhorn) 242.
Hexahydroxylylsäure (Noyes) 975.
Hexajodbenzol (Rupp) 379.
Hexamethyldiphenylendisulfid (Genvresse) 797.
Hexamethyldiphenylendisulfon (Genvresse) 797.
Hexamethylen, Verb. mit Chloral, Darst. (Farbwerke) 720*.
Hexamethylenamin, thermochem. Unters. (Delépine) 1023.
Hexamethylendiäthylurethan (Curtius und Clemm) 96.
Hexamethylendiamin (Curtius u. Clemm) 96.
Hexan, Zers. in der Hitze (Haber) 287; (Haber und Samoylowicz) 289. 377.
Hexanitrodiphenylamin, Darst. (Chem. Fabrik Griesheim) 223*.
Hexanolidmethylsäure (Fichter) 1021.
Hexanolsäuremethylsäure (Fichter) 1021.
Hexaoxyanthrachinon (Schiff) 1049.
Hilfsprobierwage (Law) 226.
Hippuranilid (Curtius u. Hofman) 427.
Hippurazid (Curtius und Hofman) 427.
Hippursäure, Wärmewert (Stohmann und Schmidt) 8.
Histidin (Kossel) 103.
Hochofenprozeſs (Rossi) 1139.
Holzabfälle, Destillation (Bergmann) 816*.
Holzkleie, Destillation (Bergmann) 816*.
Holzin (Aufrecht) 982.
Holzinol (Aufrecht) 982.
Homeotropin (Gossart) 183.
Homoantipyrin (Knorr) 1026.
Homoantipyrinpseudojodmethylat (Knorr) 1026.
Homocyklische Verbb., Synthesen (Rimini) 1192.
Homoterpenoylameisensäure (Baeycr) 491.
Homoterpenylsäure (Baeyer) 492.
Homoterpenylsäuremethylketon (Baeyer) 491.
Honig, Gärung (Künnmann und Hilger) 476. — Prüfung (Beckmann; Miller) 401; (Melzer) 402. — Unters. (Boerrigter) 121; (Beckmann und Burckhardt) 932.
Honigdextrin (Künnmann u. Hilger) 477.
Hopfen, Konservierung u. Zus. (Behrens) 764. — Schwefeln (Behrens) 765.
Hopfengerbstoff, Veränderung u. Wirkung (Heron) 186.
Hopfendüngungsverss. (Wagner) 197.
Hordeïn (Osborne und Campbell) 305.
Hungern, Stoffwechsel (Daiber) 1039.
Hyacinthe d. Gipse des Röth bei Jena (Zschimmer) 54.
Hydramide, Beziehungen zwischen Wrkg. und Konst. (Modica) 310.
Hydrargillit (de Schulten) 318.
Hydrargyrum bichloratum ammoniatum (Schieber) 121.
Hydrastin (Abscheidung und Best. (Hegland) 454. — Best. im Extractum Hydrastis canadensis (Beckurts) 565.
Hydrate d. Metalle, Darst. auf elektrochem. Wege (Lorenz) 723.
Hydrazide organischer Säuren (Curtius) 427. 731.
Hydrazin, freies (de Bruyn) 627.
Hydrazine, Einw. auf Nitrile (Engelhardt) 1104.
Hydrazinnaphtolsulfosäure (Täuber und Walder) 877.
Hydrazinsalze, Darst. (Farbenfabriken) 613*.
Hydrazobenzol aus Azobenzol (Walther) 295.
Hydrazone, Einw. von Formaldehyd (Walker) 665. 732.
Hydrobenzacetessigesterimid (Lachowicz) 730.
Hydrocholesterylendibromid, Krystallform (Pelikan) 657.
Hydrohydrastinin (Liebermann) 842.
Hydronaphtophenazin (Hinsberg und Garfunkel) 919.
Hydrophenanthrophenazin (Hinsberg und Garfunkel) 919.
Hydrophenazinchlorhydrat (Hinsberg und Garfunkel) 919.
Hydrosulfamin, Derivv. (Busch) 832.
Hydroxyciscamphansäure (Kipping) 248.
Hydroxyisolapachol (Hoocker) 785. 789.
Hydroxylamin, Einw. d. Alkyljodide (de Bruyn) 628.
Hydroxylamin, Einw. auf Nitrokörper (Schultze) 1107.
Hydroxylamin, fumarsaures (Tanatar) 153. — Oxydation durch Benzolsulfochlorid (Piloty) 241.
Hydroxylaminchlorhydrat als Oxydationsmittel (Biltz) 887.
Hydroxylaminderivate, polymorphe Modifikation (Lossen) 654.
Hydroxylapachol (Hooker) 785.
Hydroxylapachon (Hooker) 785.
Hydroxylauronsäure (Noyes) 975.
Hydroxylgruppen, Einführung in Anthrachinonderivv. (Farbenfabriken) 648*.
Hydroxyloxamid (Holleman) 625.
Hydroxytheophyllin (Widman) 489.
Hydroxytrimethylglutarsäureester) Perkin jr. und Thorpe) 728.
Hygrinsäure (Liebermann und Cybulski) 843.
Hyoscin (Hesse; Schmidt) 182. 431.
Hyoscyamin (Gadamer) 794.

Hyoscyamus niger, fettes Öl (Mjöen) 136.
Hyponitrite, Bildung (Hantzsch und Kaufmann) 995.
Hyposantonin (Lo Monaco) 309.
Hyposulfite, Nachw. (Alvarez und Jean) 518.

Ilmenit (Liversidge) 754.
Imidazole, aromatische (Minovici) 872.
Imidodiphosphorsäure (Stokes) 966.
Immunisierung (Freund u. Gross) 396. — Gegen Schlangengift (Fraser) 544.
Immunität, aktive u. passive gegen Cholera, Typhus etc. (Gruber) 115. — Gg. Cholera (Fermi und Salto) 115.
Indazolderivv. (Auwers, Ewing und Sondheimer) 34.
Indikatoren im Lichte der Ionentheorie (P.) 1078.
Indol, Entstehung im menschlichen Magen (Straus) 109.
Indole, Einw. von Alkyljodiden (Ciamician und Piccinini) 666; (Ciamician u. Silber) 893.
Indolinon (Brunner) 174.
Indolinone (Brunner) 732.
Indoliumbase (Brunner) 174.
Induline (Lefèvre) 161.
Infusorien, Giftwirkg. chem. Substanzen (Bokorny) 673.
Inosinsäure (Winternitz) 898.
Intestin (Aufrecht) 899.
Invertin (Fermi) 801.
Ionen (Duyk) 977. — Färbung (Magnanini) 620. — Farbe (Lea) 282. — Geschwindigkeit (Cattaneo) 1076.
Ionon, Färbung, Darst. u. Konst. (Barbier und Bouveault) 783.
Iridium, Auflsg. von C (Moissan) 416.
I'Sano (Hébert) 630.
Isansäure (Hébert) 470. 630.
Isapiol aus Dillöl (Ciamician und Silber) 437.
Isoamenylacetylaceton (Barbier und Bouveault) 289.
Isoborneol (Reychler) 494. — Krystallform (Traube) 658.
Isobutylallylcarbinol, Ester (Fournier) 468.
Isobutyraldehyd, Einw. auf Malon- und Cyanessigs. (Braun) 83.
Isobutyraldehydphloroglucid (Councler) 486
Isobutyrylnaphtylthiocarbamid (Dixon) 27
Isobutyrylphenyloxytriazolon (Widman) 489.
Isobutyrylphenylsemicarbazid (Widman) 489.
Isobutyrylphenylthiocarbamid (Dixon) 27.
Isocantharidinsäure (Meyer) 304.
Isocarbostyril, Derivv. (Harper) 1108.
Isochinolin, Derivv. (Harper) 1108.
Isocinnamenylmandelsäure (Japp u. Lander) 172.
Isocumarin, Derivv. (Harper) 1108.
Isodiazobenzol (Bamberger) 92.
Isodiazohydroxyde, Zus. (Bamberger) 92.
Isodiazosulfonsäure (Bamberger) 92.
Isodiazotoluol (Bamberger) 92.
Isodibrombernsteinsäureanhydrid (Auwers, Schiffer und Singhoff) 585.
Isodibutylen, Derivv. (Schindelmeier) 354.
Isogeraniumsäure, Konst. (Barbier u. Bouveault) 783.
Isogeraniumsäurenitril, Konst. (Barbier u. Bouveault) 783.
Isogeraniumverbindungen (Barbier u. Bouveault) 782.
Isohexensäure (Braun) 84.
Isohyposantonin (Lo Monaco) 309.
Isolapachon (Hooker) 786.
Isolemoniumverbindungen (Barbier u. Bouveault) 782.
Isolomatiol (Hooker) 785.
Isomaltose (Prior) 86; (Ost) 891.
Isomere Verbb. (Traube) 1078.
Isomerie der Verbb. $N_2O_2H_2$ (Hantzsch) 996.
Isomorphismus (Retgers) 860.
Isonarkotin, Derivv. (Liebermann) 842.
Isonitrosocampher, Atomverschiebungen (Oddo und Leonardi) 354. — Einw. von Acetylchlorid (Haller und Minguin) 785.
Isonitrosophenylaceton (Kolb) 41.
Isooxyphenylindazol (Auwers, Ewing und Sondheimer) 35.
Isophenäthylmandelsäure (Japp und Lander) 172.
Isophenylnitromethan (Hantzsch und Schultze) 873.
Isophtalazid (Davidis) 731.
Isophtaldihydrazid (Davidis) 731.
Isophtalhydrazid (Davidis) 731.
Isophtalhydrazinacetessigäthylester (Davidis) 731.
Isopropylakrylsäure (Perkin jr.) 703.
Isoproprylallylcarbinol, Estrr (Fournier) 468.
Isopropylallylessigsäure (Hjelt) 537.
Isopropylallylmalonsäure (Hjelt) 537.
Isopropylfurfurannaphtachinon (Hooker) 788. 789.
Isopropylglutarsäure (Perkin jr.) 702.
Isopropylglutarsäure (Heinke u. Perkin jr.) 726.
Isopropylglutarsäure, Derivv. (Auwers und Titherley) 584.
Isopropylmalonsäureäthyläther (Heinke u. Perkin jr.) 726.
Isopropylphenyloxytriazol (Widman) 489.
Isopropylpropantricarbonsäure (Heinke u. Perkin jr.) 726.
Isopropylpropantricarbonsäureäthyläther (Perkin jr.) 703.
Isopropylvalerolakton (Hjelt) 537.
Isorhamnolakton (Fischer u. Herborn) 475.
Isorhamnonsäure (Fischer u. Herborn) 475.

Isorhamnose (Fischer u. Herborn) 474.
Isorhamnoseäthylmerkaptal (Fischer u. Herborn) 475.
Isosulfaminbenzoësäure (Remsen u. Muckenfuss) 34.
Isotrachylolsäure (Tschirch u. Stephan) 795.
Isovaleraldehyd, Kondensationsprodukte (Reychler) 586.
Isovalerylfluorid (Meslans u. Girardet) 288.
Isovalerylphenylsemicarbazid (Widman) 489.
Isoxylalphtalid (Harper) 1109.

Jackwood (Bablich u. Perkin) 97.
Jahrbuch d. Chemie (Meyer) [612].
Jod, Best. (Bennet und Placeway) 684; neben Brom (Blau) 926. — Nachweis (Donner) 361. — normales Vork. im Tierkörper (Baumann) 49. — pharmakologische Unterss. (Coronedi und Marchetti) 1041. — Sublimatsspannungen (Arctowski) 721. — Vork. u. physiolog. Bedeutung (Erdmann) 334. — Vork. im W. (Lecco) 314.
Jodaceton (Scholl u. Matthaiopoulos) 246.
Jodacetoxim (Scholl u. Matthaiopoulos) 246.
Jodäthylpikolinsäureäthylester, Krystallform (Pelikan) 657.
Jodamylumverbandstoff 398.
Jodbenzaldehyd (Patterson) 539.
Jodhämol, Darst. (Merck) 224*.
Jodhaltige Mittel (Harnack) 394.
Jodhaltige Organismen (Harnack) 394.
Jodisochinolin (Edinger) 178.
Jodlösung, Hübl's (Dieterich) 364.
Jodmethylmethylcincholoiponsäurediäthylerter (Skraup) 789.
Jodobenzol (Willgerodt) 245.
Jodoform, Best. (Frerichs) 316. — Sterilisierung (Sabbatani) 549.
Jodoformal (Reuter; Suchannek) 948.
Jodoformhexamethylenamin, Darst. (Eichengrün u. Marquart) 720*.
Jodoformin (Reuter) 948.
Jodonaphtalin (Willgerodt) 245.
Jodophtalsäure (Willgerodt) 245.
Jodosobenzaldehyde (Patterson) 539; (Meyer u. Patterson) 732.
Jodotoluol (Willgerodt) 245.
Jodoverbindungen, rationelle Darstellungsweisen (Willgerodt) 244.
Jodoxybenzaldehyde (Patterson) 539; (Meyer u. Patterson) 732.
Jodpentadecylsäure (Ciamician und Silber) 435.
Jodphosphonium, Einw. v. HJ (Besson) 147.
Jodphtalsäuren (Edinger) 178.
Jodresacetophenon (Segalle) 291.
Jodsäure, Verbb. mit anderen SS. (Chrétien) 526.
Jodsalicin (Visser) 738.
Jodsaligenin (Visser) 738.
Jodsaure Salze, Krystallographie (Eakle) 649.
Jodstärke, Konst. (Musset) 661.
Jodthymol, Krystallform (Boeris) 286.
Jodtrimethylpropionsäure (Perkin jr.) 703.
Jodverbindungen, aromatische, Einw. von Brom (Hirtz) 169. — lösliche, mafsanalytische Best. (Riegler) 361.

Kadmium, Best. als Oxyd (Browning und Jones) 930. — elektrolytische Best. (Heidenreich) 316. — elektrolytische Reinigung (Mylius u. Funk) 1088.
Kadmiumniobat (Larsson) 285.
Kadmiumsulfid, krystallisiertes (Mourlot) 414.
Käse, Bleigehalt (Stoddart) 675. — Gruyère, Zubereitung (Dornic) 680. — Unters. (Stutzer) 814. — aus vegetabilischem Eiweifs d. Japaner (Loew) 186. — Verkehr 186.
Käsereifungsprozefs, Bakterienforschung (Weigmann) 112. — Stand d. bakteriologischen Forschung auf d. Gebiete (v. Freudenreich) 255.
Käsevergiftungen (Holst) 942.
Kaffee (Trillich) 507. — gerösteter, Begutachtung (Forster) 1066. — Nachw. künstlicher Färbungen (v. Raumer) 1045. — Röstung mit Anw. v. Zucker (Mayrhofer) 1043. — Unters. u. Beurteilung (Späth) 70.
Kaffeefälschung (Oertl) 507.
Kaffeesurrogate (Trillich) 507. — Unters. u. Beurteilung (Spaeth) 70.
Kainit, Kalibest. 320. — Verunreinigung durch Chloride (Mayer) 679.
Kakaobutter, Jodzahl (Filsinger) 815.
Kakaopräparate, Best. d. Theobromins u. Caffeïns (Eminger) 809.
Kaktaceen (Ewell) 433.
Kakteen (Heffter) 1120.
Kali, Best. (Fabre) 206; (Vogel u. Haefcke) 319; im Kainit 320.
Kaliindustrie, deutsche (Rubierschky) 603.
Kalium, Trennung u. Nachw. (Kreider u. Breckenridge) 928.
Kaliumalaun (Krickmeyer) 993.
Kaliumalloäthylcamphorat, Elektrolyse (Walker u. Henderson) 176.
Kaliumchromat als Konservierungsmittel für Milch (Froidevaux) 676.
Kaliumcyanid, Gewinnung aus Schmelzen (Goerlich u. Wichmann) 816*.
Kaliumdicarbonat, Anw. zur Mafsanalyse (Freyss) 511.
Kaliumfluoborat, Dimorphismus (Brugnatelli u. Montemartini) 312.
Kaliumfluoplumbat, Krystallform (Vrba) 650.
Kaliumnatriumcarbonat (Graft) 1071*.
Kaliumisocyanat, Krystallform (Brugnatelli) 659.
Kaliumjodatstärkepapier zum Nachw. v. schwefliger Säure 512.

Kaliumparawolframat, Einw. v. NH_3 (Hallopeau) 531.
Kaliumpermanganat, Darst. auf elektrochem. Wege (Lorenz) 724.
Kaliumpyrochromat, Darst. auf elektrochem. Wege (Lorenz) 724.
Kaliumwolframitartrat (Henderson u. Barr) 957.
Kaliumzinksulfat (Krickmeyer) 994.
Kalk, Glühen im elektrischen Ofen (Oddo) 228. — photometrische Best. (Hinds) 321.
Kalksteine, magnesiahaltige, zu Düngungszwecken 442.
Kaoline, amerikanische (Mabery u. Klooz) 1062.
Kapok-Kuchen (Van Pesch) 949.
Karginit v. Långban (Sjögren) 260.
Kartoffel, Proteïde (Osborne u. Campbell) 433.
Kartoffelkrankheit (Hendrick) 445.
Kartoffeln, ruhende, Entstehung v. Zucker u. Stärke (Bersch) 1121.
Katechin, färbende Eigenschaften (Hummel u. Brown) 371.
Katechugerbsäure, färbende Eigenschaften (Hummel u. Brown) 371.
Katharol (Aufrecht) 399.
Katolysator (Goldschmidt) 820.
Keimpflanzen, Vork. v. Nitraten (Schulze) 45.
Keimung, Physiologie (Grüss) 382.
Kellerwirtschaft, Anw. der Kohlens. (Kulisch) 273.
Kentrolith (Nordenskjöld, G.) 259.
Kerzenflamme, Nachw. brennbarer Gase (Brandstätter) 410.
Kesselsteinbildung, Verhütung (Abel jr.) 1071*.
Ketazine (Davidis) 1104.
Ketohexamethylencarbonsäureäthylester (Einhorn) 29.
Ketone (Davidis) 1104. — aus Propenylverbindungen der aromatischen Reihe, Darstellung (Hesse) 1016*. — aromatische, Synthese (Comstock) 850. — cyklische, Kondensationsprodd. (Wallach) 246. — fette mit hohem Molekulargew. (Bertrand) 288.
Ketonsäuren (Ruhemann u. Wolf) 875.
Ketopentamethylen, Kondensation mit Aldehyden (Vorländer u. Hobohm) 481.
Ketopinsäure (Armstrong) 974.
Kieselguhr als Filtermaterial (Herzfeld) 1068.
Kieselsäure, Ursprung in d. Inkrustationen u. Ndd. d. Zuckerfabriken (Weisberg) 916.
Kindernahrungsmittel, Zus. (Blauberg) 1003.
Kirschlorbeeröl, Unterscheidung v. Bittermandelöl (Charas) 564.
Kleber, Best. in d. Mehlen (Balland) 517.
Kleber, unmittelbare Bestandteile (Fleurent) 631.
Klebstoffe aus Hornsubstanzen, Darst. mittels Sulfitzellstoffablaugen (Mitscherlich) 568*.
Kleidungsstoffe, Komprimierbarkeit (Rubner) 749. — Luftdurchgängigkeit (Rubner) 748.
Klinozoisit (Weinschenk) 311.
Knallgasapparat, einfacher (Brandstätter) 411.
Knallquecksilber (Hoitsema) 988.
Knöllchenbakterien (Tacke) 252. — Anpassungsfähigkeit (Nobbe u. Hiltner) 671.
Kobalt, Einw. v. Halogenverbb. d. Phosphors (Granger) 530. — rasche Methode zum Nachweis in Gegenwart von Nickel (Durrant) 63. — Trennung von Arsen (Jannasch u. Lehnert) 209; v. Mangan (Jannasch und Lehnert) 209. — Verbb. mit Phosphor (Granger) 916.
Kobaltammoniakverbindungen, Fluoride, Fluor- u. Fluoroxysalze (Miolati u. Rossi) 886. — Salze (Miolati u. Rossi) 1088.
Kobaltbasen, Konstitution (Jörgensen) 1086.
Kobaltcarbonat als Reagens auf freie Salzsäure im Magensaft (Kwiatnowski) 61.
Kobaltniobat (Larsson) 235.
Kobaltsalze, neue (N. Ch. Någ) 863.
Kobaltverbindung, neue (Durrant) 63.
Kochsalzquellen, Einfl. auf d. Stoffwechsel (Dapper) 395.
Kohlehydrate des Getreidestrohes, Konst. (Cross u. Smith) 918. — schwer vergärbare (Prior) 907.
Kohlenoxyd, langsame Oxydation (Meyer u. v. Recklinghausen) 1081. — Nachw. u. Best. in d. Luft (Clowes) 1009.
Kohlensäure, Anw. in d. Kellerwirtschaft (Kulisch) 273. — Best. (Kohn) 199; in beliebiger Tiefe v. Säuerlingen (Zaleski) 715. — Bildungsweise bei der Verbrennung v. Kohlenstoffverbb. (Dixon) 335. — flüssige, Vorlesungsvers. (Barus) 525. — jodometrische Best. (Phelps) 563. 758. — Sammlung und Anw. in Brauereien (Kerr-Thomas) 140. — schnelle Best. in d. Luft (Henriet) 512. — volumetrische Best. (Symons u. Stephens) 206.
Kohlensäureapparat Neptun (Czaplewski) 710; (Blasius) 711.
Kohlenstoff, amorpher (Moissan) 466. — elektrolytische Abscheidung (Coehn) 4. — Verflüchtigung (Moissan) 702. — verschiedene Varietäten (Moissan) 466. 527. — Löslichkeit in Rhodium, Iridium und Palladium (Moissan) 416.
Kohlenstofftetrachlorid, Rk. mit d. Oxyden v. Niob u. Tantal (Delafontaine u. Lineberger) 235.
Kohlenwasserstoff aus Äthylallylcarbinol (Fournier) 78. — $C_{14}H_{10}$ (Schickler) 23. — aus Petroleum, spez. Wärme (Bartoli u. Stracciati) 331.
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, Kompressibilitätskoeffizient (Bartoli) 331. — flüssige, Zerlegen zwecks Benzolgewinnung (Nikiforoff) 221*. — gasförmige und flüssige,

Bildg. bei Einw. v. W. auf Metallcarbide (Moissan) 342. — gesättigte, nitrierende Wrkg. der Salpeters. (Konowalow) 830. — Reinigung mittels Aluminiumchlorid (Haller u. Michel) 828. — ungesättigte, Veränderlichkeit (Zaloziecki) 725. — Zers. u. Verbrennung (Haber) 570.
Kokkenheilserum (Sieber-Schumowa) 1125.
Kokosbutter, Verdaulichkeit (Bourot und Jean) 1001.
Kola, Pharmakologie (Carles) 552.
Kolanin, Best. (Jean) 67.
Kolanüsse, Bestandteile (Dieterich) 675.
Kompostdüngerwiese (v. Sengbusch) 1047.
Kompostierung, Verh. einiger Phosphate (Pfeiffer u. Thurmann) 678.
Kondensationsmethode v. Claisen (Boëseken) 629.
Kondensationswärme, Demonstration (Brandstätter) 412.
Konserven, zinnhaltige (Beckurts) 594.
Konservierungsalz v. A. Vacano (Windisch) 141.
Konvektionsströme (Spring) 76; (Richarz u. Lonnes) 459.
Kopsia flavida, Abscheidung u. Nachw. d. Alkaloids (Van den Driessen Mareeuw) 451.
Korksäure (Curtius u. Clemm) 96; (Etaix) 1090.
Korksäureazid (Curtius u. Clemm) 96.
Korksäurehydrazid (Curtius u. Clemm) 96.
Kreatinine verschiedenen Ursprungs (Toppelius u. Pommerehne) 349.
Kreolin (Münstermann) 126.
Kreosol, Trennung v. d. im Kreosot enthaltenen einatomigen Phenolen (Kumpf) 1016*.
Kreosotum valerianicum (Grawitz) 550.
Kreppstoffe, physikalische Eigenschaften (Rubner) 750.
Kresole, Best. (Frerichs) 566.
Kresolpräparate (Schütz) 125.
Kresylglyoxylsäure (Bouveault) 92.
Kresylglyoxylsäureäthylester (Bouveault) 92.
Krokoit (Palache) 53; (Liversidge) 753.
Kryoskopie mit Phenol als Lösungsmittel (Paternò) 1078.
Kryoskopische Messungen (Raoult) 883.
Kryoskopisches Verh. v. Substanzen, die eine ähnliche Konstitution haben, wie das Lösungsmittel (Garelli) 883.
Krystall, Beziehungen zwischen den geometrischen Konstanten u. d. Molekulargewicht (Linck) 858.
Krystalle, zirkularpolarisierende, Verh. im gepulverten Zustande (Landolt) 987. — Schichtenbau (Pelikan) 751.
Krystallose (Langbein) 69?.
Krystallwassertheorie (Salzer) 77. 569. 990.
Kühler, neuer (Walther) 457.
Kümmel, erschöpfter (Dyer und Gilbard) 676.
Kümmelöl (Duyk) 795.
Kuhbutter, Verdaulichkeit (Bourot u. Jean) 1001.
Kuhmilch, Methoden, um dieselbe der Frauenmilch ähnlicher zu machen (Backhaus) 1001.
Kunstdüngerwiese (v. Sengbusch) 1047.
Kunstspeisefett 189.
Kupfer als Bestandteil unserer Vegetabilien (Vedrödi) 100. — Best. in d. Vegetabilien (Vedrödi) 515; in d. Zinnkrätze (Rürup) 212. — elektrolytische Best. (Heidenreich) 316. — geschichtliches (Hering) 128. — hygienische Studien (Lehmann) 670. — Nachw. in Pflanzen (Paul u. Cownley) 564. — im Organismus, Wirkg., Aufnahme u. Ausscheidung (Brandl) 850. — physiologische Wirkg. (Koldewey) 1041. — Probieren (Bock) 211. — Schmelzpunkt (Holman, Lawrence und Barr) 336. — Trennung von Quecksilber (Jannasch und Heidenreich) 717; v. Zink u. Nickel (Jannasch) 207. — Verflüchtigung (Moissan) 702.
Kupferhämol, Darst. (Merck) 279*.
Kupfermetaplumbat (Höhnel) 340.
Kupfermünzen, oxydierte antike, Reinigung (Rathgen) 415.
Kupferoxyde, Pseudomorphosen (v. Jeremejeff) 359.
Kupferphosphid (Granger) 339.
Kupferprobe nach d. Jodidmethode (Low) 64.
Kupferstein, Probieren (Bock) 211.
Kupfersulfid, Reduktion (Stickney) 232.
Kuttelflecke, Ausnutzung im Darmkanal (Solomin) 1001.

Labenzym, Verh. des Paracaseïns (Hammarsten) 388.
Labgerinnung (Benjamin) 48. 388.
Labpräparate, Prüfung (Devarda) 1002.
Laboratoriumsapparate (Peters und Ross) 697; (Marx) 770.
Lachsmilch (Miescher) 101.
Lachssperma, Spaltungsprodukt (Kossel) 386.
Lävoglucosan, Krystalform (Wyrouboff) 342.
Lävulinsäure, Flüchtigkeit (Berthelot und André) 624. — Kondensation mit Benzil (Japp u. Murray) 707.
Lävulochloral (Hanriot) 83. 398.
Lakkase, Einfl. auf d. Oxydierbarkeit organ. Verbb. (Bertrand) 93. — Ggw. im Saft einiger Pilze (Bertrand) 899.
Lackmuspapier, empfindliches (Ronde) 1030.
Laktonbildung bei einigen SS. d. Zuckergruppe, Geschwindigkeit (Hjelt) 536.
Laktone d. Fettreihe, neue Darstellungsweise (Fichter u. Herbrand) 16.

Laktose, Best. in der Milch (Wiley und Ewell) 68. — polarimetrische Best. in d. Frauenmilch (Thibault) 368. — Siehe: Milchzucker.
Långbanit v. d. Sjögrube (Sjögren) 260.
Lanolinum anhydricum (Henriques) 604.
Lanthan (Drossbach) 1085. — kolloidale Verbb. — Delafontaine) 339.
Lanthancarbid (Moissan) 580. 1082.
Lapachan (Hooker) 788.
Lapachol, Konst. (Hooker) 786.
Lappaconitin (Rosendahl) 1109.
Laub als Futter (Werenskiold) 445.
Laurolen (Walker u. Henderson) 176.
Lavendelöl (Schimmel & Co.) 978.
Leber, zuckerbildende Funktion (Mosse) 309.
Leberthran, Prüfung (Jorissen u. Hairs) 564.
Leben, tierisches, ohne Bakterien im Verdauungskanal (Nuttall u. Thierfelder) 50. 390.
Lebensmittel, Best. des Zinns (Borgmann) 212.
Lederabfälle, Wert (Lindsey) 443.
Lecithin, Assimilation durch die Pflanze (Stoklasa) 496.
Lehrbuch d. Chemie (Bodländer) [644]. — der organ. Chemie (Roscoe u. Classen) [910].
Legierungen, neue Methode zur Darst. (Moissan) 234.
Legumin (Osborne u. Campbell) 434.
Leim Beurteilung (Stelling) 327. — löslicher (Mills) 456*.
Leinkuchenfett (Van Ketel u. Antusch) 909.
Leinöl, künstl. 546.
Leitfähigkeit v. Acetylenlsgg. (Jones) 462. — von Gemischen von Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion (Mac Intosh) 74.
Lemongrasöl (Duyk) 977.
Leuchtenbergit, pseudomorphe Krystalle (Jeremejew) 1128.
Leuchtgas, Einfl. d. Kompression auf seine Leuchtkraft (Love) 277. — Verbrennung (Haber) 571.
Leuchtgasfabrikation, Wiederbelebung der Reinigungsmasse (Leybold) 610.
Leucinimid, als Spaltungsprod. d. Eiweifskörper (Ritthausen) 847.
Leucosin (Osborne u. Campbell) 305.
Leukocytose (Caro) 384.
Lichtbrechungsvermögen eines Minerals in den Dünnschliffen, Best. (Viola) 949.
Limonen (Tassinari) 895.
Limonit, Pseudomorphosen nach Pyrit u. Markasit (Jeremejeff) 261.
Linalool, Essigester (Schimmel & Co.) 977.
Liquor ferri albuminati (Dietze) 944.
Liquor Kalii arsenicósi (Dietze) 944. — Gehaltbest. (Klar) 982. — Titrierung (Gutzeit) 928.
Lithiophilit (Penfield u. Pratt) 311.
Lithium, Einw. auf KW-stoffe (Guntz) 287. — metallisches, Darst. (Warren) 337.
Lithiumcarbid (Guntz) 288; (Moissan) 1082.
Lithiumwasserstoff, Bildungswärme (Guntz) 1088.
Löslichkeit, Abhängigkeit vom Druck (v. Stackelberg) 619. — Erniedrigung (Tolloczko) 619.
Lösungen farbloser Salze, Durchsichtigkeit (Spring) 857. — kolloidale, Theorie (Krafft) 7.
Lötrohranalyse, Gipstafelmethode (Andrews) 1006.
Lolium tomulentum, Nachw. im Roggenmehl (Wagner) 213.
Lomatiol (Hooker) 785.
Lophin (Kulisch) 290.
Luciferase (Dubois) 1036.
Lucium (Barrière) 886.
Lüftungsmittel (Serafini) 592.
Luft, atmosphärische, Ggw. von Nitriten (Defren) 1079; Nachw. u. Best. v. CO (Clowes) 1009. — Menge der im W. enthaltenen (Paton) 334. — schnelle Best. d. CO_2 (Henriet) 512. — in d. städtischen Schulen zu Görlitz (Alexander-Katz) 502.
Luftdruckheber (Reinhardt) 457.
Luftfilter (Van Ketel) 252.
Luftuntersuchung, bakteriologische (Ficker) 440.
Luftuntersuchungen, bakteriologische (Van Ketel) 748.
Lupanin (Schmidt) 669.
Lupinen, Ensilage (Stegmann) 679.
Lupinidin (Schmidt) 669.
Lupinin (Schmidt) 668.
Lupinus albus, weinsaures Alkaloid, Krystallform (Scacchi) 287.
Luteokobaltfluoborat (Miolati u. Rossi) 887.
Luteokobaltfluorhydrat (Miolati und Rossi) 887.
Luteokobaltfluorverbb. (Miolati und Rossi) 1088.
Luteokobaltfluotitanat (Miolati u. Rossi) 887.
Luteolin (Perkin) 96. 971.
Lyxonsäure (Fischer u. Bromberg) 825.

Macis (Busse) 189. — Fälschung (Spaeth) 807.
Maiskeimkuchen (Van Pesch) 949.
Maiskulturen (Jenkins) 947.
Magensaft, Gasgärungen (Bial) 1039.
Magnesium, Atomgewicht (Richards und Parker) 1088. — Best. als Magnesiumpyrophosphat (Neubauer) 449.
Magnesiumkobaltid (Dufau) 574.
Magnesiummalonat, thermochem. Notiz (Massol) 915.
Magnesiumniobat (Larsson) 235.
Magnesiumnitrid (Emmerling) 414; (Smits) 574.
Magnesiumsulfat als Konservierungsmittel (v. Asbóth) 505.
Magnetkies, Best. in Pyriterzen (Cone) 929.

Makassarmacis (Busse) 189.
Malachit, künstl. Darst. (de Schulten) 257.
Malachitgrünreihe, Darst. einer Sulfosäure (Geigy & Co.) 695*.
Malate, primäre, Einw. von Antimonoxyd (Henderson u. Barr) 957.
Maleïnsäure (Körner u. Menozzi) 537.
Maleïnsäurederivate einiger fetter Amine (Piutti u. Giustiniani) 347.
Malfarben (v. Brenner) 567*.
Malonendiamidoxim (Schmidtmann) 25.
Malonendiazoximdiäthenyl (Schmidtmann) 25.
Malonendiazoximdibenzenyl (Schmidtmann) 25.
Malonitril, Derivate (Schmidtmann) 25; Reduktion (Errera u. Bertè) 891.
Malonsäure, Einwrkg. v. Isobutyraldehyd (Braun) 88. — Veränderung durch den Organismus (Marfori) 106.
Malonsäurediäthylester, Kuppelung mittels doppelter Bindung (Bischoff) 20.
Malonsäuredimethylester, Kuppelung mittels doppelter Bindung (Bischoff) 18.
Malonsäureester, alkylsubstituierte, Verseifung (Hjelt) 535. — Kuppelung mittels einfacher Bindungen (Bischoff) 17.
Maltonweine (Möslinger) 906.
Maltose, gewichtsanalytische Best. mittels d. Fehling'schen Lsg. (Elion) 601.
Malz, Best. d. diastatischen Kraft (Sykes u. Mitchell) 108; (Ling) 642. — Proteïde (Osborne u. Campbell) 305.
Malzglobulin (Osborne u. Campbell) 305.
Mandelsaure Salze, Einw. von As_2O_3 und Sb_2O_3 (Henderson u. Barr) 957.
Mangan, Best. in Eisenerzen (Büttgenbach) 1134; in Ggw. v. Phosphors. (Viard) 600; in Stahl, Fehlerquellen (Auchy) 208. — Nachw. (Alvarez u. Jean) 513. — Trennung v. Kobalt (Jannasch u. Lehnert) 209; v. Kupfer u. Zink (Jannasch) 207. — Verflüchtigung (Moissan) 702.
Mangancarbid (Moissan) 1082.
Manganmetaplumbat (Höhnel) 340.
Manganniobat (Larsson) 235.
Manganocolumbit (Foote) 256. 950.
Manganverbindungen, Bildung (Christensen) 151.
Mannose, Ammoniakderivv. (de Bruyn u. Van Leent) 23. — krystallisierte (Van Ekenstein) 703.
Margarine, Darst. 186. — sanitäre Beurteilung 187. — Unters. (Georges) 516.
Margarineschmalz 188.
Martensite (Howe u. Sauveur) 652.
Martinschlacke, krystallisierte (Harpf) 507.
Maté (Alexander-Katz) 671.
Medizinalsüſsweine, Beurteilung (Bertschinger) 1135.
Medizinische Spezialitäten (Capaun-Karlowa) [910].
Mehl, Nachw. v. Alaun (Van der Plancken) 563; des Mutterkorns (Späth) 688. — Unters. (Spaeth) 691.
Mehle, Nährwert (Balland) 506.
Melanit, optisch-anormaler (Gentil) 359.
Melanotekit (G. Nordenskjöld) 259.
Melasse, Bleischeidung nach Kassner (W.) 520; (Kassner) 768. — Reinigung (Kastengren) 1067.
Melasseschnitzel, Darst. (Stift) 215.
Melilithgestein, porphyrisches (Ramsay u. Nyholm) 130.
Melilotol (Wischo) 540.
Membranen, verholzte (Ellram) 99.
Menschenfett, Zus. (Mitchell) 498.
Menthen (Masson u. Reychler) 494.
Menthol, tertiäres (Masson u. Reychler) 494.
Merkaptomethylpenthiazolin(Luchman)153.
Merkurichlorid (Varet) 773.
Merkurichlorthiocyanat (Herty und Smith) 1000.
Merkuriformanilid (Wheeler u. Mac Farland) 353.
Merkuriformtoluid(Wheeler u. Mac Farland) 353.
Merkuriobenzylammoniumhydrat (Pesci) 630.
Merkuronitrit (Rây) 724.
Mesitylen aus Aceton (Meyer) 156. — Nitrierung (Kikina, Tschitschkin u. Konowalow) 831.
Mesorcin (Hostmann) 663.
Mesoweinsäurenitril, Krystallform (Stengel) 657.
Mesoweinsaures Barium (Lossen u. Riebensahm) 958.
Meſskolben (Biltz) 817.
Metaamidohpenol, Nitrosoverbb., Darst. (Farbwerk Mühlheim) 223*.
Metamidophenolphtaleïn, Sulfoss. v. Alkaliderivv., Darst. (Farbwerke etc.) 1144*.
Metaarsenite, alkalische (Müller) 335.
Metaborate, alkalische (Müller) 335.
Metallcarbide (Moissan) 528. 1082; (Ahrens) [1013].
Metallcarbonyle, Konst. (da Silva) 414.
Metalle, aktivierte (Wislicenus) 772. — poröse, elektrolytische Gewinnung (Höpfner) 912*. — seltene, kolloidale Verbb. (Delafontaine) 339.
Metallhydroxyde, Darst. auf elektrochem. Wege (Lorenz) 728.
Metalllegierungen, Schmelzen (Gautier) 532. 533.
Metalloxyde, harzsaure (Amsel) 607.
Metallsulfide, Darst. auf elektrochem. Wege (Lorenz) 724.
Metalltrennung durch lösl. Anoden (Pauli) 1077.
Metalltrennungen, quantitative, in alkal. Lsg. durch H_2O_2 (Jannasch u. Lehnert) 209.
Metaphosphorsäure (Stange) 721.

Metaplumbate (Höhnel) 339.
Meteoreisen (Vogel) 559.
Meteorit v. Hamblen County (Merrill) 754.
— von Madrid (Gauna) 559.
Meteoritenstudien (Cohen) 561.
Meteorstein von Madrid, 10. Februar 1896 (Mirat) 268.
Methan, Einw. von Li (Guntz) 288.
Methanoxypinakonan (Beckmann) 295.
Methenhydrazon (Walker) 665.
Methoxyamidochinolin (Hirsch) 300.
Metoxyantipyrin (Pschorr) 1028.
Methoxybenzaldehydhydrazon (Bouveault) 380.
Methoxybenzylidenmandelsäureamid (Minovici) 872.
Methoxychinolinjodmethylat (Claus und Mohl) 787.
Methoxyflavone (Friedländer u. Rüdt) 857.
Methoxyformazylbenzol (Wedekind) 539.
Methoxymethyloxychinoxalin (Hinsberg) 920.
Methoxynaphtalin, Einw. v. Acetylchlorid (Rousset) 177. — Einw. v. Butyrylchlorid (Rousset) 177.
Methoxyphenylcinnamenyloxazol (Minovici) 878.
Methoxyphenylphenyloxazol (Minovici) 872.
Methoxyphenylpropylphenylazol (Minovici) 873.
Methoxyphenylsuccinimid, Krystallform (Scacchi) 286.
Methoxypropylisochinolin (Albahary) 1062.
Methylacetylentetracarbonsäure, Ester (Bischoff) 80. 81.
Methylacetylentetracarbonsäuremethylester (Bischoff) 80.
Methylacetylentetracarbonsäuretetraäthylester (Bischoff) 81.
Methyladipinsäure (Montemartini) 888. 1091.
Methyläthylbernsteinsäure, asymmetrische (Auwers u. Schlosser) 581.
Methyläthylbromparakonsäure, Krystallform (Lenk) 656.
Methyläthylessigsäure (Ciamician u. Silber) 435.
Methylallylthiocarbamiddibromid (Dixon) 26.
Methylamide, Einw. d. Salpeters. (Franchimont) 25.
Methylamidophtalid (Giebe) 1104.
Methylamine (Delépine) 86. — neue Trennungsmethode (Delépine) 24. 153.
Methylanemonin (Meyer) 303.
Methylasparaginsäure (Piutti u. Giustiniani) 347.
Methylazimidobenzoësäure (Zincke u. Helmert) 165.
Methylbenzakonin (Dunstan, Tickle und Jackson) 791.
Methylbenzalbiuret (Schiff) 90.
Methylbenzimidazol (Hinsberg u. Koller) 160.
Methylbenzolphtalid (Blank) 1050.
Methylbenzoyltetramethyloxypiperidincarbonsäuremethylester (Vinci) 393.
Methylbromisovaleriansäure (Perkin jr. u. Thorpe) 728.
Methylbrompenthiazolin (Dixon) 26.
Methylbutanolid, neue Darstellungsweise (Fichter u. Herbrand) 16.
Methylbutyrolakton, neue Darstellungsweise (Fichter u. Herbrand) 16.
Methylcamphocarbonsäureäthyläther, Krystallform (Minguin u. Wohlgemuth) 342.
Methylcamphocarbonsäuremethyläther, Krystallform (Minguin u. Wohlgemuth) 342.
Methylcarbocaprolaktonsäuren, stereoisomere (Hjelt) 535.
Methyldesoxybenzoïncarbonsäure (Harper) 1109.
Methyldicyanoxystilben (Harper) 1109.
Methyldidurochinon (Rügheimer u. Hankel) 870.
Methyldimethylindolinon (Brunner) 176. 732.
Methylenblau (Vaubel) 1053.
Methylendiantipyrin (Stolz) 482.
Methylenphtalbenzylimidin (Gabriel und Giebe) 1095.
Methylenphtalimidylessigsäure (Gabriel u. Giebe) 1095.
Methylenzuckersäure (Henneberg u. Tollens) 472.
Methylfumaramid (Piutti u. Giustiniani) 347.
Methylfurandicarbonsäureäther (Ruhemann u. Wolf) 876.
Methylglutarsäure, Derivate (Auwers und Titherley) 583.
Methylguanidin (Orlow) 662.
Methylheptadiën (Fournier) 78.
Methylheptenon, Synthese (Barbier und Bouveault) 289.
Methylhexahydrocinchomeronsäure (Königs u. Wolff) 845.
Methylhydrocotoïn, Krystallform (Negri) 285.
Methylhydroxycumalin (Ruhemann und Wolff) 876.
Methylhydroxyvaleriansäureester (Perkin u. Thorpe) 728.
Methylisoamylamin (Stoermer u. v. Lepel) 866.
Methylisobutylamin (Stoermer u. v. Lebel) 866.
Methylisobutylhydrazinharnstoff (Stoermer u. v. Lebel) 867.
Methylisopropylbromessigsäureäthyläther (Perkin jr.) 702.
Methylisopropylhydroxyessigsäure (Perkin jr.) 703.
Methylitakonsäure (Fittig) 494.
Methyljodid, Hydrolyse (Rosenstiehl) 575.
Methylisovaleriansäure (Perkin jr. und Thorpe) 728.
Methylmaleïnaminsäure (Piutti u. Giustiniani) 347.

Methylmalonsäurediäthylester (Bischoff) 81.
Methylmethylindolinon (Brunner) 733.
Methylnitramin (Franchimont u. Umbgrove) 705.
Methylnitrophtalid (Giebe) 1104.
Methylnorisonarkotin (Liebermann) 842. 843.
Methylnoropiannaphtalidsäure (Liebermann) 829.
Methylnoropiansäure (Liebermann) 829.
Methylnoropiansäuretetrahydrochinolid (Liebermann) 829.
Methylorange als Indikator (Küster) 1131.
Methyloxindol (Brunner) 733.
Methyloxybenzoësäure, optisch-aktive, Darstellung (Rügheimer) 486.
Methylpentamethylenketon (Montemartini) 888.
Methylpentamethylenketon (Montemartini) 1091.
Methylphenacylcyanessigsäure (Klobb) 354.
Methylphenanthridin (Pictet u. Hubert) 42.
Methylphenofluorindin (Kehrmann u. Bürgin) 37.
Methylphenylbenzenylhydrazidin (Engelhardt) 1106.
Methylphenylbromdiketohydrinden (Blank) 1050.
Methylphenyldiketoessigsäureester (Blank) 1050.
Methylphenyldiketohydrinden (Blank) 1050.
Methylphenyldiketohydrindendioxim (Blank) 1050.
Methylphenylhydrazin, Einw. v. Formaldehyd (Goldschmidt) 169.
Methylphenylhydrazone (Van Ekenstein u. de Bruyn) 705.
Methylphenylketon, Krystallform (Riva) 287.
Methylphenylphenofluorindin (Kehrmann u. Bürgin) 36.
Methylphtalid (Giebe) 1103.
Methylphtalimid (Ristenpart) 1102.
Methylphtalimidinessigsäure (Gabriel und Giebe) 1195.
Methylphtalsäure (Blank) 1050.
Methylpiperidinmonocarbonsäuren (Skraup) 738.
Methylpropiocumarsäure (Mouren) 379.
Methylpropylamin (Stoermer u. v. Lepel) 866.
Methylsalicylidencampher (Minguin) 381.
Methylsaligenylcampher (Minguin) 590.
Methylthioformaldin (Delépine) 478.
Methyltolylketon, Einw. von Benzaldehyd (v. Kostanecki u. Rossbach) 871.
Methyltroponin (Ciamician u. Silber) 895.
Methylxanthin, Konst. (Bondzynski und Gottlieb) 289.
Mikrochemische Notizen (Traube) 317.
Mikrolith (Foote) 256. 950.
Mikroorganismen d. Handelshopfens (Behrens) 764. — pflanzliche, Wrkg. d. stickstoffwasserstoffsauren Salze (Schattenfroh) 1123. — stickstofffreie (Fermi) 800.
— als Ursache d. Verbrennung ternärer Körper (Péré) 711.
Milch, Acidität (Devarda) 1003. — Bakteriengehalt (Loveland u. Watson) 506. — Best. d. Caseïns (Denigès) 934. — Best. d. Laktose (Wiley u. Ewell) 68. — Best. d. Milchzuckers (Van Ketel) 134. — Einfl. d. Arbeit d. Kühe auf d. Qualität und Zus. (Dornic) 681. — Eiweifsstoffe, Trennung (Schlossmann) 813. — Elektrolyse (Philipp) 898. — Erstarrungspunkt (Bordas und Génin) 814. — Fettbest. (Kurzwig) 1135. — Gefrierpunktsbest. als Mittel zum Nachw. einer Verdünnung mit W. (Hamburger) 454. — gefrorene (Duclaux) 499. — Gerinnen bei Gewittern (Gerstmann) 388. — Gerinnung durch Käselab (Devarda) 1002. — Gerinnung durch Lab (Benjamin) 48. — geronnene, Best. d. spez. Gew. (Kühn) 812. — Giftwrkg. (Lübbert) 47. — Konservieren behufs chem. Unters. (Antusch) 813. — Konservierung durch Kaliumchromat (Froidevaux) 676. — Nachw. v. Soda (Solomin) 66. — Prodd. d. bakterischen Zers. (Blumenthal) 979. — „vegetabile“ (Späth) 675; (Höck) 903.
Milchanalyse (Dornic) 214. — Deutung d. Resultate (Seiler) 68.
Milchbakterien (Leeds) 709.
Milchfett, Best. (Gazzarrini u. Sestini) 366. — Best. nach Babcock, Gerber u. Thörner im Vergleich zur gewichtsanalytischen Methode (Schrott-Fiechtl) 70. — Best. nach d. Gerber'schen acidbutyrometrischen Methode (Wesenberg) 70.
Milchsäure, Best. (de Jong) 806. — und klinische Bedeutung (de Jong) 806. — optisch aktive (Purdie u. Williamson) 22.
Milchsäurebakterium (Wittlin) 685.
Milchsäuregärung (Effront) 899. — bei d. Bereitung d. Kunsthefe (Leichmann) 254.
Milchsaft von Antiaris toxicaria (Kiliani) 591.
Milchwirtschaft, Bakterienforschung (Weigmann) 111.
Milchzucker, Bakterien (Leeds) 709. — Best. in Milch- u. Milchprodukten (Van Ketel) 134. — Siehe: Laktose.
Minerale, Ätzfiguren (Traube) 129.
Mineralien, dilute Färbung (Weinschenk) 750. — Ordnung nach dem periodischen Systeme d. Elemente (Schulze) 310. — rasche Best. d. Dichte (Grünberg) 256. — Scheidung mittels schwerer Lsgg. (Laspeyres) 817. — Trennung nach d. spez. Gew. (Redgers) 255. — Verh. zu d. Röntgen'schen X-Strahlen (Doelter) 553.
Minerallagerstätten d. Grofs-Venedigerstockes (Weinschenk) 508.
Mineralogie des Centralalpplateaus (Gonnard) 1129.
Mineralogie Schwedens (Sjögren) 259.

Mineralölflecke, Entfernung (Wallach & Co. und Schweitzer) 1071*.
Mineralphosphate, gemahlene, als Dünger (Shutt) 442.
Mineralquellen der Schweiz (Wittlin) 1124.
Mineralschmieröl, Verdampfungsprobe (Archbutt) 274.
Mineralvorkommen von Neu-Süd-Wales (Liversidge) 753.
Mineralwässer in Nordwest-Pennsilvanien (Robinson und Mabery) 1063.
Mineralwasser von Pojana negri (Ludwig und v. Zeyneck) 57.
Mineralwasser d. Therme v. Comano (Ludwig und v. Zeyneck) 57.
Mineralwasseranalysen, Angabe in Form v. Ionen (Raspe) 562.
Miso (Loew) 186.
Mörtel, Analyse (Dibdin und Grimwood) 685.
Mohamba (Hébert) 680.
Molekül, Konstitution (Longshaw) 1077.
Moleküle, Farbe (Lea) 282.
Molekulargröße v. Fll., Best. mittels ihrer Oberflächenspannung (Linebarger) 290.
Molybdän, Darst. (Guichard) 151. — Elektrolytische Best. (Heidenreich) 816.
Molybdänglanz (Guichard) 151; (Liversidge) 754.
Molybdänjodsäure (Chrétien) 526.
Molybdänoxyd, blaues, Anw. zur volumetrischen Analyse (Purgotti) 925.
Molybdänoxyde, Verbb. mit Ammoniak und Cyankalinm (v. d. Heide und Hofmann) 340.
Molybdänsäure, jodometrische Best. (Gooch und Fairbanks) 758.
Molybdäns. als mikroskopisches Reageus (Heine) 404.
Molybdänsäureverbindungen, neue Rkk. (Ellram) 211.
Molybdänsulfide, Verbb. mit Ammoniak und Cyankalium (v. d. Heide und Hofmann) 340.
Monacitbestandteile (Drossbach) 1085.
Monacitsand, Analyse (Glaser) 803.
Monchiquite (Kemp und Marters) 557.
Monoaldehyd, Natriumsalz (Sell) 973.
Monoazofarbstoffe, beizenfärbende, diazotierbare, Darst. (Farbenfabriken) 406*.
Monosaccharide, Zers. durch Alkalien (Fromm) 824.
Morin (Bablich und Perkin) 97; (Perkin) 971.
Morphin, Einw. auf Mischungen v. Ferrisalz u. Kaliumferricyanid (Schaer) 349.
Moschus, künstlicher, Darst. (Fabr. de Produits Chimiques) 222*. 615*.
Most, Abkühlung in heißen Ländern (Fonseca) 141. — Best. d. Extraktes (Windisch) 853.
Moste, Acidität, Einfl. auf d. alkoholische Gärung (Fonseca) 1068.
Motiya (Gildemeister und Stephan) 356.
Mucate, primäre, Einw. v. Antimonoxyd (Henderson und Barr) 957. — Primäre, Einw. von Arsenoxyd (Henderson und Barr) 957
Mucin (Leidié) 743.
Mucin der sauren Urine (Leidié) 743.
Muffel, neue (Gawalowski) 1076.
Muskel, Chemie (Winternitz) 897.
Muskelarbeit (Munk) 391; (Chauveau) 502. 632.
Muskeleiweißkörper, Gerinnung (v. Fürth) 387.
Muskelglykogen, Kraftquelle für normale Körperarbeit (Seegen) 392.
Muskelkraft und Gaswechsel (Schnyder) 746. — Quelle (Chauveau) 104.
Muskelkontraktion (Chauveau u. Laulanié) 105.
Muskeln, Vorhandensein eines Nucleoproteïdes (Pekelharing) 742.
Muskelplasma, Einw. chem. Substanzen (v. Fürth) 386.
Muskelstarre (v. Fürth) 386.
Muskelthätigkeit (Chauveau) 308.
Mussivgold, Analyse (Jannasch u. Heidenreich) 715.
Mutterkorn (Boehringer und Söhne) 614*.
Mutterkorn, fette Öle (Mjoën) 136.
Mutterkorn, Nachweis im Mehl (Späth) 688.
Muttermilch, Ersatz (Hesse) 594.
Myogenfibrin (Winternitz) 898.
Myogengerinnung (v. Fürth) 387.
Myosinfibrin (Winternitz) 898.
Myosinogen (Winternitz) 898.
Myricetin (Perkin und Hummel) 669. — (Perkin und Allen) 741.

Nährstoffe, Ausnutzung im Futter (Wicke u. Weiske) 390.
Nahrungsbedarf von Kindern (Camerer) 744.
Nahrungsmittel, Sterilisierung und Konservierung (Nägeli) 1070*.
Nantokit (Liversidge) 261.
Naphtaflüssigkeiten, Best. der Quantität d. mechanisch gewogenen W. (Charitschkoff) 640.
Naphtalido-symm.-naphtazin (Fischer und Albert) 877.
Naphtalin, Einw. von Äthyloxalylchlorid (Rousset) 382.
Naphtalinderivate, isomere (Friedländer u. Rüdt) 298; (Friedländer u. Kielbasinski) 841.
Naphtalinreihe, ungesättigte Sulfone (Troeger und Artmann) 298.
Naphtalinsulfosaure Tetrazosalze, Darst. (Becker) 224*.
Naphtazine (Fischer und Albert) 877.
Naphtobenzaldehydin (Hinsberg u. Koller) 160.

Naphtochinonanil (Friedländer und Rüdt) 298.
Naphtol (Paul) 909.
Naphtoläther, Einw. von Säurechloriden (Rousset) 177.
Naphtophenazin (Hinsberg und Garfunkel) 919.
Naphtophenylamidin (Lottermoser) 1055.
Naphtoresorcin (Friedländer u. Rüdt) 298. — Darst. (Farbenfabriken) 614*.
Naphtylacetonitril (Blank) 1058.
Naphtylaminschwarz (Reverdin) 642.
Naphtylaminsulfosäure (Friedländer u. Kielbasinski) 841.
Naphtyldiphenyltriazol (Engelhardt) 1105.
Naphtylendiaminsulfosäuren (Friedländer u. Kielbasinski) 841.
Naphtylessigsäure (Blank) 1058.
Naphtylglyoxylsäure (Rousset) 382.
Naphtylglyoxylsäureäthylester (Rousset) 382.
Naphtylhydrazone (Van Ekenstein und de Bruyn) 23. — d. Zucker (Van Ekenstein u. de Bruyn) 705.
Naphtylmerkaptid (Troeger u. Artmann) 300.
Naphtylmethylenphtalid (Blank) 1058.
Naphtylpipecolin (Roth) 44.
Naphtylpiperidin (Roth) 44.
Narkotin, Nachw. (Otto) 138.
Natrium, Trennung u. Nachw. (Küster u. Breckenridge) 928.
Natriumantimoniummucat (Henderson und Barr) 957.
Natriumhydrosulfid, Oxydation durch Elektrolyse (Durkee) 337.
Natriumoxalat, normale, Anw. in d. Maſsanalyse (Sorensen) 715.
Natriumparawolframat, Einw. von NH_3 (Hallopeau) 531.
Natriumsulfat, Lsgg. (D'Arcy) 76.
Natriumsulfhydrat, Wertbest. (Dobriner u. Schranz) 598.
Natriumsulfid, Oxydation durch Elektrolyse (Durkee) 337. — Wertbest. (Dobriner u. Schranz) 598.
Natriumwolframitartrat (Henderson und Barr) 957.
Natriumzinksulfat (Krickmeyer) 994.
Natronberzeliit v. Långban (Sjögren) 260.
Natronrichterit (Sjögren) 555.
Natto (Loew) 186.
Naturwissenschaften, Grundriſs einer Geschichte (Dannemann) [694].
Nebenniere, Physiologie (Mühlmann) 849.
Nelkenöl (Schimmel & Co.) 978.
Nepalin (Hesse) 44.
Nephelin (Traube) 129.
Nephelinführende Ergufsgesteine (Osann) 56.
Nephelinsyenite, grönländische (Ussing) 263.
Nepodin (Hesse) 45.
Neptun, Kohlensäureapp. (Czaplewski) 710; (Blasius) 711.
Neu-Indigblau (Reverdin) 643.
Nickel, Best. im Stahl etc. (Brearley) 563. — elektrolytische Best. (Heidenreich) 317; (Nicholson u. Avery) 450. — Einw. v. Halogenverbb. d. Phosphors (Granger) 530. — Verbb. mit Phosphor (Granger) 916.
Nickelcarbonyl, Konst. (da Silva) 414.
Nickelcyanür (Varet) 13.
Nickeldioxyd (Dufau) 887.
Nickelmine zu Lancaster Gap (Kemp) 555.
Nickelsalze, neue (Ch. Någ) 863.
Nickelsesquiphosphid (Granger) 339.
Nicolo-Nicolihydrat (Dudley) 999.
Niere, Thätigkeit (Tammann) 501.
Nikotin, Best. im Tabak (Vedrödi) 367.
Niob (Larsson) 234.
Niobit (v. Chrustschoff) 360.
Niobsäure, Rk. mit CCl_4 (Delafontaine u. Linebarger) 235. — Verbb. (Larsson) 234.
Nitramid (Hantzsch) 996.
Nitramine, aliphatische, Einw. d. Alkalien (Franchimont u. Van Erp) 626.
Nitraminessigsäure (Hantzsch u. Metcalf) 418.
Nitranilinsulfosäure (Nietzki u. Helbach) 1093. — Darst. (Nietzki) 228*.
Nitrate, basische (Athanasesco) 916. — mikrochem. Nachw. in Pflanzen (Ellram) 99. — Nachw. (Alvarez u. Jean) 514. — Reduktion bei d. Assimilation (Bach) 497.
Nitrifikation des Ammoniaks (Godlewski) 637. — im Erdboden (Burri u. Stutzer) 113.
Nitrifikationsorganismen, Einfl. d. Acidität auf d. Entw. (Ewell u. Wiley) 251.
Nitrifikationsprozeſs, Mikrobiologie (Winogradsky) 636.
Nitrile, aromatische, Einw. von Natrium (Lottermoser) 1054. — Überführung in Amine durch Elektrolyse (Ahrens) 781.
Nitrite, Darst. (Jacobsen) 279*. — Ggw. in Luft (Defren) 1079. — Nachw. (Sabatier) 318. — Nachw. u. Best. (Schuyten) 801. — Nachw. und Best. in W. (Barbet u. Jandrier) 851. — Nachw. in Trinkwässern (Gawalowski) 1009.
Nitroacetoaminoguajakol (Meldola, Woolcott u. Wray) 779.
Nitroacetonitril, Synthese (Scholl) 1028.
Nitroäthane, Natriumderivv. (Michael) 344.
Nitroaminoanisol (Meldola, Woolcott und Wray) 778.
Nitroaminobrenzkatechin (Meldola, Woolcott u. Wray) 779.
Nitroaminoguajakol (Meldola, Woolcott u. Wray) 779.
Nitroaminophenol (Meldola, Woolcott und Wray) 778.
Nitrobenzoësäure, elektrolytische Dissociation (Löb) 78.
Nitrobenzol, elektrolytische Reduktion (Löb) 77. — elektrolytische Reduktion, in salzsaurer Fl. (Löb) 587. — Einw. v. Hydroxylamin (Angeli) 484.

Nitrobenzolazoguajakol (Meldola, Woolcott u. Wray) 779.
Nitrobenzylanisidin (Schilling) 1060. 1061.
Nitrobenzylformylanisidin (Schilling) 1061.
Nitrobenzylformylnitranilid (Poller) 1060.
Nitrobenzylformylphenylendiamin (Kromschröder) 1059.
Nitrobenzylidenamidoantipyrin (Knorr und Stolz) 1029.
Nitrobenzylidenamidophenylimidobuttersäureäthylester (Hinsberg u. Koller) 160.
Nitrobenzylidenphenylhydrazone (Walther) 294.
Nitrobenzylnitranilid (Kromschröder) 1059.
Nitrobenzylnitranilin (Paal u. Kromschröder) 1059.
Nitrobenzylphenylendiamin(Kromschröder) 1059; (Paal u. Kromschröder) 1059.
Nitrobrombenzol (Ullmann) 538.
Nitrocarbostyril (Claus u. Setzer) 179.
Nitrochlorbenzol, Einw. v. Schwefelnatrium (Kehrmann u. Bauer) 1080.
Nitrodiisoamyl (Konowalow) 830.
Nitrogruppen, direkte Substitution durch Chlor und Brom (de Bruyn und Van Leent) 38.
Nitroguajakol (Meldola) 350.
Nitroguajakolacetat (Meldola) 350.
Nitrohydrazinsulfosäure (Nietzki und Helbach) 1093.
Nitrohydroxylamin, biolog. Wrkg. (Beccari u. Rimini) 309.
Nitroisodiazobenzol (Bamberger) 92. — Einw. auf Benzaldehydmethylphenylhydrazon (Bamberger) 93.
Nitrojodbenzol (Ullmann) 538.
Nitrokörper, Isomerie (Hantzsch und Schultze) 873.
Nitromethane, gebromte, Darst. (Scholl) 1050.
Nitromethylchinolin (Claus u. Setzer) 180.
Nitrononophten (Konowalow) 830.
Nitroopiansäurenaphtylamid (Liebermann) 829.
Nitroxybenzoësäure (Diepolder) 351.
Nitroparaffine, Einw. von Acylchloriden (Nef) 15.
Nitrophenol, technische Anw. (Paul) 893.
Nitrophenyläther (Haeussermann u. Teichmann) 154; (Ullmann) 538.
Nitrophenylchlorisochinolin (Harper) 1108.
Nitropheuylcyanisocarbostyril (Harper) 1108.
Nitrophenylcyanisocumarin (Harper) 1108.
Nitrophenylendiamin, Verh. gg. salpetrige S. (Bülow) 1106.
Nitrophenylhydrazin (Bamberger u. Kraus) 488.
Nitrophenylhydrazindisulfosäure (Bamberger u. Kraus) 488.
Nitrophenylisocarbostyril (Harper) 1108.
Nitrophenylsulfid (Kehrmann und Bauer) 1080.
Nitroprussidnatrium (Hofmann) 87.
Nitrosoantipyrin, Reduktion (Knorr und Geuther) 1028.
Nitrosobenzoësäure (Fischer) 839.
Nitrosodimethylanilin, Einw. von Benzolsulfochlorid (Börnstein) 156.
Nitrosodisulfonsäure, blaue (Sabatier) 413. — dunkelblaue (Sabatier) 334. — verschiedene Bildungsweisen (Sabatier) 571.
Nitrosonaphtol, Anw. in d. organ. Analyse (Burgass) 922.
Nitrosophenolbenzolsulfosäureester (Börnstein) 157.
Nitrosophenylhydroxylamin (Bamberger u. Ekecrantz) 1056.
Nitrosophloroglucindiäthyläther, isomere (Moldauer) 729.
Nitrosourethanessigäther (Hantzsch u. Metcalf) 418.
Nitrosylsilber (Piloty) 241.
Nitrourethan (Hantzsch) 996.
Nitroveratrumsäure (Zincke und Francke) 1099.
Nitroverbindungen, aromatische (de Bruyn und Van Leent; Van Leent) 38. — Reduktion durch Phenylhydrazin (Walther) 294. — Wrkg. v. Säuren auf Salze (Konowalow) 830.
Noir Vidal (Reverdin) 642.
Nomenklatur in der organischen Chemie (Istrati) 1090.
Nopinsäure (Baeyer u. Villiger) 493.
Norpinsäure, Aldehyd (Baeyer) 491.
Nortropinon (Willstätter) 301.
Nortropinonoxim (Willstätter) 302.
Nucleïn d. eitrigen Harne (Leidié) 743.
Nucleïne (Kossel) 1110.
Nucleïnsäure (Kossel u. Neumann) 46. — aus Lachssperma (Miescher) 102.
Nucleoproteïd, Vorhandensein in Muskeln (Pekelharing) 742.
Nucleosin (Kossel) 386.
Nutzpflanzen Brasiliens (Peckolt) 714.
Nyanzaschwarz (Paul) 733.

Öl, ätherisches, von Angelica archangelica (Giordani) 1110; v. Raphanus niger (Moreigne) 302. — fettes, aus Himbeerkernen (Dieterich) 400. — Untersuchung (Dieterich) 1135.
Öle, ätherische (Gildemeister u. Stephan) 356; in chemischer u. industrieller Beziehung (Duyk) 358. 795. 976; Verfälschungen (Gossart) 183; Wertbest. (Schimmel & Co.) 977; Best. der freien Fettss. (Waltke & Co.) 323; d. Identität (v. Asbóth) 717; d. unverseifbaren, bezw. schwer verseifbaren Bestandteile (Herbig) 935. — Farbenrkk. mit Molybdänschwefelsäure (Dieterich) 760. — fette, Emulgierbarkeit (Dieterich) 399; in Secale cornutum, Strophantus hispidus u.

Hyoscyamus niger (Mjöen) 186; u. pyrogene, Prüfung (Gawalowski u. Alexander-Katz) 451. — vegetabilische (Andés) [643].
Ölhaltige Samen, Zus. (Hébert) 630.
Ölsäure (Dieterich) 122.
Önanthylsäuresalze, Löslichkeitsbest. (Altschul) 888.
Oktodecylmalonaminsäure (Baczewski) 727.
Oktodecylmalonsäure (Baczewski) 727.
Oktodekanon-3 (Betrand) 288.
Oleum Olivarum (Dieterich) 399.
Olivenöl (Dieterich) 399. — verfälschtes 546.
Olivingruppe (Thaddéeff) 258.
Opiananthranilsäure (Liebermann) 829.
Opiansäuremethylketolid (Liebermann) 829.
Optisch-isomere Verbb. (Traube) 1078. — Charakteristik (Walden) 333.
Orange (Reverdin) 643.
Organische Säuren, Nachweis in Pflanzen (Berg u. Gerber) 805.
Osmium, Nitrosoverbb., Einw. von Reduktionsmitteln (Brizard) 531.
Osotriazondicarbonsäure (Zincke u. Helmert) 163.
Ovariinum siccum 398.
Ovoprotogen (Blum) 356.
Oxäthylbenzylamin (Gabriel und Stelzner) 1051.
Oxäthylphenylchlorphosphin (Michaelis) 1119.
Oxalenmonoamidoxim (Holleman) 625.
Oxalessigsäure, Konst. (Michael u. Bucher) 343.
Oxalpiperidid (Franchimont u. Van Erp) 43.
Oxazinfarbstoff, grüner, beizenfärbender, Darst. (Durand, Huguenin & Co.) 376*.
Oxazinfarbstoffe, blaue, basische, Darst. (Farbwerk Mühlheim) 694*. 695*. 984*. — grüne, beizenfärbende (Durand, Huguenin & Co.) 1143*.
Oxazokörper, Konst. (Auwers) 1036.
Oxazole, aromatische (Minovici) 872.
Oxymalonsäureäther, Oxim (Steyrer u. Seng) 890.
Oxyanthrachinon (Wacker) 790.
Oxyanthrachinone, Darst. (Kalle & Co.) 1015*. — Einführung v. Aminresten (Farbenfabriken) 407*.
Oxyanthrapurpurin (Wacker) 790.
Oxyantipyrin (Pschorr) 1028. — Benzoylderivv. (Pschorr) 1028.
Oxyarachinsäure (Baczewski) 727.
Oxybenzalaceton (v. Kostanecki u. Schneider) 486.
Oxybenzaldehyd, Derivv. (Auwers u. Reis) 1035. — Kondensation mit Chlorgallacetophenon (Friedlaender u. Löwy) 1094.
Oxybenzalphenylcarbaminsäurehydrazin (Curtius u. Hofman) 429.
Oxybenzoësäure, Derivv. (Auwers u. Reis) 1035.
Oxybenzylhydrokotarnin (Liebermann) 843.
Oxybenzylidenamidoantipyrin (Knorr und Stolz) 1029.
Oxycampher 1127.
Oxychinolinalkylate (Claus u. Mohl) 786.
Oxychinoxalin (Hinsberg) 920.
Oxychinoxalincarbonsäure (Hinsberg) 920.
Oxychlorcholesten (Mauthner u. Suida) 897.
Oxychlorphosphine (Michaelis) 1117.
Oxycholestendiol (Mauthner u. Suida) 896.
Oxycholestenol (Mauthner u. Suida) 896.
Oxycholestenon (Mauthner u. Suida) 896.
Oxycholesterylen (Mauthner u. Suida) 897.
Oxydase, neue (Bertrand) 108.
Oxydiaminschwarzmarken (Reverdin) 642.
Oxydiazotate (Hantzsch u. Davidson) 166.
Oxyflavopurpurin (Wacker) 790.
Oxyfleischsäure (Balke) 743.
Oxyformazylbenzol (Wedekind) 539.
Oxyhexamethylencarbonsäure (Einhorn) 29.
Oxyisoheptolakton, Krystallform (Stöber, Feurer, Stuber, Burwell, Scherer u. Glaubitz) 657.
Oxyketobenzylchinoxalin (Hinsberg) 921.
Oxyketone, ungesättigte, Äther (v. Kostanecki u. Schneider) 486.
Oxykynurin (Hirsch) 300.
Oxylsäure (Balke) 743.
Oxymethylchinoxalin (Hinsberg) 920.
Oxymethylencampherderivate, krystallographische Unters. (Arzruni, Schmelcher u. de Neufville) 656.
Oxymethylhexahydrobenzoësäure (Einhorn) 242.
Oxymethylphenylchlorphosphin (Michaelis) 1119.
Oxynaphtin (Reverdin) 642.
Oxynaphtochinondiimid (Kehrmann und Hertz) 94.
Oxynaphtochinonimid, Oxim (Kehrmann u. Hertz) 94.
Oxypentadecylsäure (Ciamician und Silber) 435.
Oxyphenyldihydrochinazolin (Schilling) 1061.
Oxyphenylindazol (Auwers, Ewing u. Sondheimer) 35.
Oxyphenyltetrahydrochinazolin (Busch) 99.
Oxypinsäure (Baeyer) 490.
Oxypropylbrenzkatechin (Moureu) 781.
Oxypropylidenbuttersäure, Amid, Krystallform (Stengel) 658. — Bromlakton, Krystallform (Stengel) 658.
Oxypropylnaphtylsulfon (Troeger u. Artmann) 299.
Oxysäuren, Einw. saurer Oxyde (Henderson u. Barr) 957.
Oxytoluphenoxazon (Kehrmann u. Bürgin) 834.
Oxytrimethylbernsteinsäure (Auwers und v. Campenhausen) 236; (Bergroth und Komppa) 380.
Oxytrimethylglutarsäurelakton, Anilid (Auwers, Schiffer u. Singhof) 585.

Oxytriphenyltetrazoliumchlorid (Wedekind) 539.
Ozon (Engler u. Wild) 465. — Nachw. in der Luft (Engler u. Wild) 466. — Trennung v. Wasserstoffsuperoxyd (Engler u. Wild) 466. — Verss. (Newth) 701.
Ozonerzeugungsapparat (Seguy) 73.

Pahochoelava (de Lorenzo) 1129.
Paisanite (Osann) 56.
Palladium, Auflösung v. C (Moissan) 416. — Trennung v. Platin (Cohn u. Fleissner) 759.
Palladosoanilinchlorür (Cossa) 48.
Palladosopyridinchlorür (Cossa) 48.
Palmarosaöl (Gildemeister u. Stephan) 356.
Palmendrachenblut (Tschirch u. Dieterich) 713.
Pankreasdrüse, Physiologie u. Pharmakologie (Jablonsky) 745.
Papaverin, Nachw. (Otto) 188.
Papaverinsäure, Einw. v. Jodmethyl (Goldschmiedt u. Kirpal) 739.
Papier, wasser- u. fettdichtes (Chem. Fabr. auf Aktien) 696*.
Papuamacis (Busse) 189.
Parabrenztraubensäure, Derivv. (Mulder) 345.
Paracaseïn (Hammarsten) 388.
Paradiazophenol (Hantzsch u. Davidson) 167.
Parafuchsine, benzylierte (Prud'homme) 160.
Paraguaythee (Alexander-Katz) 671.
Paralysine, spez. (Pfeiffer u. Kolle) 942.
Paramyosinogen (Winternitz) 898.
Paranucleïnsubstanzen, Beziehungen zur Alloxurkörperausscheidung im Harn (Hess u. Schmoll) 107.
Patentblaufarbstoffe (Fritsch) 1101.
Pearceït (Penfield) 555. 950.
Pearlyte (Howe u. Sauveur) 652.
Pearson (Münstermann) 126.
Pellotin (Heffter; Jolly) 393.
Pentaäthylstickstoff (Lachman) 24.
Pentacarbonringe, Synthese (Japp u. Lander) 171. 172; (Japp u. Murray) 707.
Pentadiendisäuremethylsäuretriäthylester (Goldschmiedt u. Knöpfer) 728.
Pentaerythrit, Einwrkg. v. Chlorschwefel (Bougault) 534.
Pentamethenylessigsäure (Verwey) 823.
Pentamethenylmalonsäure (Verwey) 823.
Pentandisäuredimethylsäuremethylsäurepentamethylester (Bischoff) 345.
Pentandisäuretetramethylsäurehexamethylester (Bischoff) 18. 81.
Pentansäuremethylsäuredimethylsäureester (Bischoff) 82.
Pentosen, Nachw. mittels d. Phloroglucin-Salzsäureabsatzmethode (Tollens) 65.
Pentosane, Best. (Tollens) 304. — Entstehung (Tollens) 305. — in Pflanzenstoffen u. Futtermitteln (Tollens) 304.
Pentosenmonoformal (Cross, Bevan und Smith) 24.
Pepsin, Bereitungsweise (Pekelharing) 745.
Pepsinsalzsäure, Verh. zu Caseïn (Salkowski) 103.
Pepton, Wirkung subkutaner Injektionen (Heymann) 51. — Einw. auf Blut und Lymphe (Spiro) 1040.
Peptone, Verhinderung der Blutgerinnung (Gley u. Pachon) 101.
Percarbonat (Constam u. v. Hansen) 881.
Periodisches System d. Elemente (Piccini) 76.
Permanganat, Titerstellung (v. Jüptner) 562.
Perubalsam (Dieterich) 124.
Petroleum, Best. d. Schwefelgehaltes (Aufrecht) 361. — Bildg. (Ochsenius) 313. — Entflammungspunkt (Bremer) 768; (de Bruyn; Kissling) 909. — Entstehung (Ochsenius) 57. — Normierung d. Testpunktes (Aisinman) 143. — vom Salt Creek (Knight u. Slosson) 558. — Siehe: Erdöl.
Petroleumfrage (Dennstedt) 609.
Petroleumindustrie, Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden (Zaloziecki) 454.
Pfefferminzöl, amerikanisches (Schimmel & Co.) 978.
Pferdefett, Nachw. (Frühling) 322.
Pferdefleisch, chem Nachw. (Courlay und Coremons) 66. — Nachw. (Frühling) 322.
Pflanzen, Best. d. Cu (Vedrödi) 515.
Pflanzensäuren, Unterscheidung u. Trennung (Lindet) 132.
Pflanzensamen, phosphorhaltiger Bestandteil (Schulze u. Winterstein) 45.
Pflanzenwachstum, allgemeiner Verlauf (Berthelot u. André) 741.
Pharbitis Nil, Bestandteile d. Samen (Kromer) 631.
Pharmakodynamische Wrkg. chem. Verbb. in Abhängigkeit v. d. Konst. (v. Nencki) 392.
Phenacetylmalonsäureester (Schott) 822.
Phenacetylphenylthiocarbamid (Dixon) 27.
Phenacetylthiocarbimid (Dixon) 27.
Phenäthylamin (Lovén) 1107.
Phenanthridinbasen, neue Synthese (Pictet u. Hubert) 42.
Phenanthrophenazin (Hinsberg und Garfunkel) 919.
Phenazinbildungen (Fischer) 540.
Phenazylphenylsulfon (Hinsberg u. Himmelschein) 834.
Phenetyldiäthylphosphin (Michaelis) 1119.
Phenetylphosphinige S. (Michaelis) 1119.
Phenetylphosphinsäure (Michaelis) 1119.
Phenocoll, Farbenrk. (Moerk) 600.
Phenol, Best. (Frerichs) 214. 815; in Seifen u. Desinfektionsmitteln (Fresenius und Makin) 367. — feste Lsgg. in Benzol (Garelli) 892. — als kryoskopisches Lösungsmittel (Paternò) 1078.

Phenoläther, Abkömmlinge (Haeussermann u. Teichmann) 153.
Phenolcarbonsäuren, Reduktion (Einhorn) 29.
Phenolderivate (Meldola, Woolcott u. Wray) 777.
Phenole, aromatische, Einführung der Methylsulfonsäuregruppe (Farbenfabriken) 612*.
Phenolphtaleïn, Anw. zur Erläuterung der dissociierenden Einw. d. W. (Jones und Allen) 6. — als Indikator (Küster) 1130. — Jodderivate, Darst. (Classen) 222*. 912*. 1048*.
Phenolsalze, kryoskopische Verss. (Goldschmidt u. Girard) 6.
Phenosafranin, Umwandlung in die zu Grunde liegende Azoniumverb. (Kehrmann) 1180.
Phenoxybuttersäure (Luchmann) 152.
Phenoxybutyramid (Luchmann) 152.
Phenoxybutyrothiamid (Luchmann) 152.
Phenoxybutyrylchlorid (Luchmann) 152.
Phenoxypropylisochinolin (Albahary) 1062.
Phenoxypropylpiperidin (Gabriel u. Stelzner) 1051.
Phenylaceton, Derivv. (Kolb) 89.
Phenylacetyldimethylpyrazolidon (Prentice) 956.
Phenylacetylen, Darst. (Holleman) 629.
Phenylacetylperoxyd (Vanino und Thiele) 423.
Phenylacetylsemicarbazid (Curtius u. Hofman) 428.
Phenyläther, Abkömmlinge (Haeussermann u. Bauer) 868.
Phenyläthylnitromethan (Konowalow) 830.
Phenylamidodiphenylpyrroldicarbonsäureester (Knorr u. Schmidt) 1020.
Phenylamidonaphtol (Friedländer u. Rüdt) 298.
Phenylamidonaphtolsulfosäuren, Darst. (Cassella & Co.) 222*.
Phenylaminoacetonitril (Minovici) 873.
Phenylazocarbonanilid (Busch und Becker) 427.
Phenylazoisovaleriansäure (Prentice) 956.
Phenylbenzalsultim (Fritsch) 1101.
Phenylbenzoinäthyläther (Biltz) 837.
Phenylbenzoylsemicarbazid (Curtius u. Hofman) 427. 428.
Phenylbenzylpyrazoloncarbonsäureester. (Schott) 822.
Phenylbutylenthioharnstoff (Luchmann) 153.
Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin (Curtius u. Hofman) 428.
Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin (Curtius u. Hofmann) 427. 428.
Phenylcarbaminsäurepinakonylester (Beckmann) 296.
Phenylchinolylmethylpyrazol (Weidel) 735.
Phenylcinnamenyloxazol (Minovici) 873.
Phenylcumalin (Leben) 422; (Severini) 1107.
Phenylcyanphosphin (Michaelis) 1118.
Phenyldibrompropionsäure, Ester, Einw. d. Ammoniaks (Baucke) 588.
Phenyldibromvaleriansäure, Krystallform (Stöber, Feurer, Stuber, Burwell, Scherer u. Glaubitz) 657.
Phenyldichlorphenylformamidin (Wheeler u. Boltwood) 32.
Phenyldihydrofurfurantricarbonsäureäther (Ruhemann u. Wolf) 875.
Phenyldihydrophenanthrophenazin (Hinsberg u. Garfunkel) 919.
Phenyldimethyläthoxypyrazolon (Pschorr) 1028.
Phenyldimethylmethoxypyrazolon (Pschorr) 1028.
Phenyldimethyloxypyrazolon (Pschorr) 1028.
Phenyldimethylpyrazolidon (Prentice) 956.
Phenyldiphenyltriazol (Engelhardt) 1105.
Phenyldisulfid (Busch u. Stern) 895.
Phenyldithiobiazolonäthylaminophenylsulfid (Busch) 833.
Phenyldithiobiazolonaminophenylsulfid (Busch) 833.
Phenyldithiobiazolonbenzalsulfin (Busch) 832.
Phenyldithiobiazoloncinnamalsulfin (Busch) 832.
Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin (Busch) 832.
Phenylditolyltriazol (Engelhardt) 1105.
Phenylenäthylurethan (Davidis) 732.
Phenylendiamin aus Amidoazobenzol (Walther) 295. — benzolsulfonsaures (Börnstein) 157. — Bromderivv. (Jackson u. Calvert) 242.
Phenylendiaminsulfosäure (Nietzki u. Helbach) 1093.
Phenylenharnstoff (Davidis) 731. 732.
Phenylglycinylphenylsemicarbazid (Widman) 489.
Phenylglyoxyläthoxybenzylamin (Minovici) 873.
Phenylglyoxylbenzamid (Minovici) 873.
Phenylglyoxylmethoxybenzamid (Minovici) 873.
Phenylglyoxylmethoxybenzylamin (Minovici) 873.
Phenylglyoxylsäureäthylester (Bouveault) 92.
Phenylhydrazin, Einw. von Formaldehyd (Goldschmidt) 169; (Walker) 665. 732; auf Gallussäure (Biétrix) 293. — Nachw. (Walter) 131. — als Reduktionsmittel (Walther) 293.
Phenylhydrazinaldehydate (Causse) 169.
Phenylhydrazinglyoxylsäureäther (Steyrer u. Seng) 890.
Phenylhydrazone, alkylierte (Van Ekenstein u. de Bruyn) 23.

Phenylhydrazonglyoxylsäureester (v. Pechmann) 835.
Phenylhydrazonmethandisulfonsäure (von Pechmann) 835.
Phenylhydroxylamin, Darst. (Goldschmidt) 1107.
Phenylisocrotylthioharnstoff (Luchmann) 153.
Phenylisopropylnitromethan (Konowalow) 830.
Phenylmethoxyphenyloxazol (Minovici) 872.
Phenylmethyläthoxypyrazoljodmethylat (Knorr, Giese u. Labes) 1025. 1026.
Phenylmethyldimethylpyrazolidon (Prentice) 959.
Phenylmethylketopyrazolon (Pschorr) 1028.
— Antipyrylhydrazon (Knorr und Stolz) 1029.
Phenylmethylmethoxypyrazoljodäthylat (Knorr) 1026.
Phenylmethyloxäthoxypyrazoljodmethylat (Knorr) 1026.
Phenylmethyloxypyrazolon (Pschorr) 1028.
Phenylmethylpentoxazolin (Luchmann) 153.
Phenylmethylphosphinsäure (Michaelis) 1118.
Phenylmethylpyrazolon (Autenrieth) 579.
Phenylmethylpyrazolonazobenzol (Autenrieth) 579.
Phenylmethylpyrazoloncarbonsäureester (Schott) 822.
Phenylmethylpyridylpyrazol (Micks) 734.
Phenylnaphtyltriazol (Engelhardt) 1105.
Phenylnitromethan (Hantzsch u. Schultze) 873.
Phenylnitrophenylphenylmethylformazyl (Bamberger) 93.
Phenylnitrosodimethylpyrazolidon (Prentice) 956.
Phenyloxäthylphosphins. (Michaelis) 1118.
Phenyloxazolin, Reduktion (Gabriel und Stelzner) 1051.
Phenyloxybenzylphosphins. (Michaelis) 1119.
Phenyloxyindol (Fischer) 839. 840.
Phenyloxytriazole (Widman) 488; (Young) 1104.
Phenylpentensäure, Krystallform (Stöber, Feurer, Stuber, Burwell, Scherer u. Glaubitz) 657.
Phenylphenanthridin (Pictet u. Hubert) 42.
Phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd (Hinsberg u. Garfunkel) 919.
Phenylphenofluorindin (Kehrmann u. Bürgin) 37.
Phenylphenylchinolinazon (Jeiteles) 735.
Phenylphenylpyridin (Leben) 422.
Phenylphosphinsäurediamid (Michaelis) 1118.
Phenylphosphinsäurephenylhydrazid (Michaelis) 1118.
Phenylpropiolsäureamid (Baucke) 588.
Phenylpropylphenyloxazol (Minovici) 872.
Phenylpyridin (Severini) 1108.
Phenylpyridon (Severini) 1107.
Phenylpyridylketon (Jeiteles) 734.
Phenylpyridylketoximcarbonsäureanhydrid (Jeiteles) 735.
Phenylpyridyloxazinon (Jeiteles) 735.
Phenylpyridin (Leben) 422.
Phenylrhodanphosphin (Michaelis) 1118.
Phenylsemicarbazid (Curtius und Hofman) 427.
Phenylsulfamide (Rabaut) 796.
Phenylsulfoamidotoluol (Rabaut) 796.
Phenylsulfoamidoxylol (Rabaut) 796.
Phenylsulfocarbazinsäure (Busch u. Stern) 895.
Phenylsulfonnaphtylsulfonpropan (Troeger u. Artmann) 299.
Phenyltetrahydrochinazolin (Busch) 99.
Phlobaphene (Tschirch u. Dieterich) 713.
Phloroglucin, Kondensation mit Zuckerarten u. Aldehyden (Councler) 485.
Phloroglucinmonoantipyrin (Patein u. Dufau) 779.
Phosgenit (Traube) 129.
Phosphat bei der technischen Darst. von phosphorsaurem Natron (Cohen) 904.
Phosphate d. Ammoniakgruppe, Trennung (Tarugi) 929. — mineralische, als Dünger (Shutt) 442. — natürliche u. industrielle (Lasne) 597. — primäre (Krickmeyer) 994. — unlösliche, Einw. einiger Pflanzenss. (Loges) 443. — Verh. im Boden (Smorawski u. Jacobson) 946; bei der Kompostierung (Pfeiffer u. Thurmann) 678; gg. verschiedene Citratlsgg. (Zecchini) 63.
Phosphinige Säuren (Michaelis) 1117.
Phosphinobrombenzol (Michaelis) 1119.
Phosphinochlorbenzol (Michaelis) 1119.
Phosphinsäuren (Michaelis) 1117.
Phosphopalladiäther (Finck) 968.
Phosphopalladoäthyläther (Finck) 969.
Phosphopalladomethyläther (Finck) 969.
Phosphor, Einw. auf einige Metallchloride (Granger) 339. — jodometrische Methode zur Best. im Eisen (Fairbanks) 878. — quantitative Wirkung (Loewi) 1040. — roter, Flüchtigkeit (Arctowski) 232. — Verbb. mit Eisen, Nickel und Kobalt (Granger) 916; mit dem Selen (Muthmann u. Clever) 1079.
Phosphorfleischsäure, Abspaltung v. Kohlens. (Krüger) 47; (Winternitz) 898.
Phosphoroxychlorid, Zers. mit W. (Carrara u. Zoppellari) 332.
Phosphorsäure (Stange) 721. — Bestimm. (Bryant) 204; in Medizinalweinen (Glaser u. Mühle) 802; in organischen Substanzen (Lasne) 597; in Präzipitaten (Pfeiffer) 685; in Thomasmehl (Schmoeger) 319; mittels Titrierens (Christensen) 61. — citratlösliche, Best. in Thomasmehles (Passon) 62; d. Thomasschlacken (Dubbers) 596. — Citratlöslichkeit u. Boden-

löslichkeit (Foerster) 208. — wasserlösl., Best. (Fallada) 1184.
Phosphorsäureanhydrid, lösliches, Best. (Martinotti und Ferrari) 362. — rasche Best. in den Phosphaten u. Superphosphaten (Giacomelli) 362.
Phosphorsulfochlorid, Zers. mit W. (Carrara u. Zoppellari) 332.
Phosphortribromid, Zers. mit W. (Carrara u. Zoppellari) 332.
Phosphortrichlorid, Zers. mit W. (Carrara u. Zoppellari) 332.
Photographie in Farben (Wall) 372.
Photographien, farbige. Darst. (Edwards) 375*; (Kuny) 567*.
Photographische Platte, Einw. des Zinks (Colson) 606.
Phtalaldehydmethylanilid (Glogauer) 830.
Phtalaldehydsäure (Glogauer) 829.
Phtalaldehydsäurenaphtylamid (Glogauer) 830.
Phtalaldehydsäurepiperidid (Glogauer) 830.
Phtalaldehydsäuretetrahydroisochinolid (Glogauer) 830.
Phtalaldehydsäuretoluidid (Glogauer) 830.
Phtalaldehydtoluidsäure (Glogauer) 830.
Phtalazinderivate (Bromberg) 168.
Phtaleïne (Herzig u. Meyer) 729.
Phtalhydrazid (Davidis) 731.
Phtalimid (Mathews) 665.
Phtalmethimidinessigsäure (Gabriel u. Giebe) 1095.
Phtalonsäure, Darst. (Tscherniac) 222*.
Phtalsäure, Darst. (Tscherniac) 222*.
Phtalsäureanhydrid, Kondensationsprodd. (Baseler chem. Fabr. Bindschedler) 613*. — Verb. mit Trioxyphenylendisulfid (Genvresse) 797.
Phtalsäuren (Howe) 30. — Hydrazide und Azide (Davidis) 731. — perhalogenierte (Rupp) 379.
Phyllocyanin (Tschirch) 496.
Phyllocyaninsäure (Schunck und Marchlewski) 306.
Phylloxanthin (Tschirch) 496.
Phylloxera vastatrix (Moritz) 198.
Physikalische Eigenschaften d. chem. Verbb. $C_pH_qO_r$ (Croshans) [693].
Pikolinsäureamid, Krystallform (Pelikan) 657.
Pikrinsäure, Leitfähigkeit (Schall) 4. — neue Rk. (Swoboda) 717.
Pikrylnitrodehydropiperidid (Franchimont u. Taverne) 44.
Pilocarpin, Einw. auf Blut und Lymphe (Spiro) 1040. — Konst. (Kundsen) 708.
Pilze, oxydierendes Ferment, Einfluſs auf oxydierbare Verbb. (Bourquelot) 798; d. umgebenden Mittels auf die Aktivität (Bourquelot) 798; neue Unterss. (Bourquelot) 799. — oxydierendes, lösliches Ferment, Einw. auf in W. unl. Phenole (Bourquelot) 799.
Pilzkranke Blätter Thätigkeit (Müller-Thurgau) 948.
Pimelinsäure (Etaix) 1091.
Pinakolin, Hydratation (Delacre) 85. — Konst. (Delacre) 575.
Pinakolylsulfoharnstoff (Heilpern) 89.
Pinakonan (Beckmann) 297.
Pinakonanol (Beckmann) 296. 297.
Pinen (Armstrong) 974. — Einw. v. Brom (Tilden) 540. 667.
Pinentetrabromid (Tilden u. Nicholls) 667.
Pinonsäure (Baeyer) 490. 491.
Pinoylameisensäure (Baeyer) 491. — Umlagerung (Baeyer) 491.
Pinsäure (Baeyer) 491.
Piperazine (Stoehr) 292.
Piperidide, Rkk. mit Salpeters. (Franchimont u. Taverne) 44.
Piperidin (Gabriel und Stelzner) 1051. — Alaun (Orlow) 591.
Piperidotribromxylenol (Auwers u. Ziegler) 1034.
Pipernoidtuff (Johnston-Lawis) 1129.
Piperonal, Kondensation mit Chlorgallacetophenon (Friedlaender und Löwy) 1094.
Piperonalacetophenon (v. Kostanecki und Schneider) 486.
Piscidia Erythrina, wirksame Bestandteile (Swaters) 397.
Platin, Schmelzpunkt (Holman, Lawrence u. Barr) 336. — Trennung v. Palladium (Cohn und Fleissner) 759. — Verflüchtigung (Moissan) 702.
Platinamalgam (Tarugi) 341.
Platinhaloide, gemischte (Miolati) 887.
Platosemidiammin, neues Doppelsalz (Schou) 864.
Poggendorff, biographisch-litterarisches Handwörterbuch (Feddersen u. v. Oettingen) [404]. [718].
Pollucit (Foote) 256. 950.
Polyazofarbstoffe aus γ-Amidonaphtosulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 328*. — Darst. mittels m-Phenylen-, bezw. Toluylenoxamins. (Farbwerke Friedrichsfeldt) 648*. — Darst. mittels Phenylen-, bezw. Toluylenoxaminsäure, (Farbwerk Friedrichsfeldt) 694*. — Direkt färbende, Darst. aus primären Diazofarbstoffen (Aktienges. für Anilinfabr.) 280*. 646*. 647*.
Polyazofarbstoffe aus Trioxynaphtalinsulfos., Darst. (Farbenfabriken) 983*.
Polybasit, Krystallisation (Penfield) 555.
Polysaccharide, Einw. v. Alkalilauge auf d. Phenylosazone (Lintner) 891.
Pomeranzenöl, Nachw. (Schimmel & Co.) 978.
Porcosan (Aufrecht) 399.
Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen verdünnter Lsgg. (Tower) 460.
Powellit, künst. Darst. (Michel) 312.

Präzisionskryoskopie (Raoult) 914. 1078. (Ponsot) 990.
Prehnitylsäure (Meyer) 156.
Prefshefe, Darst. aus Melassen, Sirupen oder anderen unreinen Rohrzuckersäften (Sexauer) 270.
Prefshefe des Handels (Wender) 641.
Prefshefe, Verfälschung (Kratschmer) 192.
Primulin, Darst. (Brooke, Simpson, Spiller u. Simpson) 456*.
Primulinbase (Vaubel) 425.
Prioritätsreklamationen (de Koninck) 930.
Prolectit (Sjögren) 260.
Propanoxypinakonan (Beckmann) 296.
Propargylpentacarbonsäuremethylester (Bischoff) 345.
Propenylanisol (Mouren) 378.
Propenylpentacarbonsäureester (Bischoff) 345.
Propionaldehyd, langsame Oxydation (Jorissen) 964.
Propionaldehydphloroglucid (Councler) 486.
Propionaminodiphenyl (Pictet und Hubert) 42.
Propionitril (Ahrens) 781.
Propionylbenzol (Collet) 152.
Propionylmethylphenylhydrazid (Brunner) 733.
Propionylmethylphenylthioharnstoff (Dixon) 27.
Propionylphenylsemicarbazid (Widman) 489.
Propionylphenylthiocarbamid (Dixon) 26.
Propionylphenylthiosemicarbazid (Dixon) 27.
Propylallylmalonsäure (Hjelt) 587.
Propylchlorphtalazin (Bromberg) 168.
Propylcyanisocarbostyril (Albahary) 1062.
Propyldidurochinon (Rügheimer u. Hankel) 871.
Propyldihydroisoindolchlorhydrat (Bromberg) 168.
Propylendinaphtylsulfon (Troeger u. Artmann) 299.
Propylidenphtalid (Bromberg) 168.
Propylisocarbostyril (Albahary) 1062.
Propylisochinolin (Albahary) 1062. — Synthese (Albahary) 1061.
Propylpentadecylketon (Bertrand) 288.
Propylphenacylcyanessigsäure (Klobb) 354.
Propylphenyloxytriazol (Widman) 489.
Propylphtalazon (Bromberg) 168.
Propylphtalimidin (Bromberg) 168.
Propylpseudonitrol (Scholl und Matthaiopoulos) 245.
Propylpyridinchloroplatinat, Krystallform (Negri) 286.
Propylvalerolakton (Hjelt) 587; (Oberreit) 821.
Protamin (Miescher) 101.
Proteïde der Kartoffel (Osborne u. Campbell) 438.
Proteïde des Malzes (Osborne und Campbell) 305.
Proteïnartige Stoffe, Verh. gg. Aldehyde (Beckmann, Scharfenberger und Elsner) 930.
Proteïnkörper, Spaltungsprodd. (Hedin) 386.
Proteïnstoffe, Berechnung in d. Pflanzensamen aus dem gefundenen Gehalte an Stickstoff (Ritthausen) 689. — Der Bierwürze, quantitative Trennung (Schjerning) 367.
Proteose (Osborne und Campbell) 435.
Protogene (Blum) 356.
Protokatechualdehyd, Phenylhydrazon und Oxim (Wegscheider) 95.
Protoproteose (Osborne u. Campbell) 305.
Pseudoazimide (Zincke u. Helmert) 163.
Pseudocubebin (Peinemann) 127.
Pseudodehydrolapachon (Hooker) 788.
Pseudoionon (Barbier und Bouveault) 788.
Pseudotheobromin (Pommerehne) 349.
Pseudotropin, Darst. durch Tropin (Willstätter) 1069*.
Ptomaine als Ursache des Verbrennungstodes (Ajello und Parascandolo) 711.
Pulvinsäure, Krystallform (Luedecke) 656.
Pyin (Leidié) 743.
Pyknometer (Boot) 770.
Pyraurit von d. Moosgrube Nordmarken (Sjögren) 259.
Pyrazine (Stoehr) 292.
Pyrazoloncarbonsäureäthyläther (Ruhemann) 868.
Pyrazolonderivate, Bildg. aus Chlorfumars. (Ruhemann) 868.
Pyrazolreihe, Unterss. (Knorr) 1024.
Pyrethrin (Schneegans) 945.
Pyridin, Darst. von Metalldoppelsalzen d. Rhodanate u. Alkylrhodanate (Edinger) 224*.
Pyridinderivat, Abspaltung aus Eiweifs (Cohn) 433.
Pyridinverbindungen, Synthesen aus Ketonäthern und Cyanessigestern (Guareschi) 841.
Pyrit (Bänziger und Lunge) 507.
Pyrite, Best. des S (Gladding) 59.
Pyroamarsäure, Zinin's, Konst. (Japp und Lander) 173.
Pyrochlor (v. Chrustschoff) 360.
Pyrocinchonsäure (Fittig) 494.
Pyrogallolmonoantipyrin (Patein und Dufau) 779.
Pyrometer, neues (Wiborgh) 697.
Pyronin (Biehringer) 1111.
Pyrophosphamsäure (Stokes) 967.
Pyrophosphorsäure (Stange) 721.
Pyrosulfurylchlorid, Zers. mit W. (Carrara und Zoppellari) 332.
Pyroxanthin (Vorländer und Hobohm) 481.
Pyrrhotinlager bei Anthony's Nose am Hudson (Kemp) 555.

Quargelkäse, Reifung und Lochung (v. Klecki) 253.
Quebracho colorado, Farbstoff (Perkin u. Gunnell) 741.
Quecksilber, Best. (Denigès) 514.
Quecksilber, Einw. von Eisenchlorid (Süfs) 713.
Quecksilber, elektrolytische Best. (Heidenreich) 316.
Quecksilber, Nachw. in Vergiftungsfällen (Vitali) 369.
Quecksilber, Oxysalze (Varet) 531.
Quecksilber, Trennung v. anderen Metallen durch Glühen ihrer Sulfide in einem Sauerstoffstrome (Jannasch u. Lehnert) 210.
Quecksilber, Trennung v. Arsen, Antimon u. Kupfer (Jannasch u. Heidenreich) 716.
Quecksilbercyanid, Verbb. mit d. Haloidsalzen (Varet) 78.
Quecksilberfallpumpe (Boas) 1.
Quecksilberhämol, Darst. (Merck) 279*.
Quecksilberhaloidsalze, Verdampfungsgeschwindigkeit (Arctowski) 724.
Quecksilberjodidreaktion, empfindliche Form (Jannasch) 210.
Quellwässer, Nachw. u. Best. des Fluors (Sestini) 1008.
Quercetin (Herzig) 737; (Perkin) 971. — Vork. in der äufseren Haut d. Zwiebel (Perkin u. Hummel) 669.
Quercit (Kiliani und Schäfer) 418.

Racemine (Traube) 78.
Raphanol (Moreigne) 302.
Raphanolid (Moreigne) 302.
Rapinsäure (Zellner) 288.
Rathit (Baumhauer) 751.
Rauhreif, Stickstoffgehalt (Graftian) 413.
Rautenöl (Schimmel & Co.) 978.
Reagenzien, nach Autoren benannt (Altschul) 330.
Reaktion, Anderson'sche (Cossa) 43.
Reaktion, Legal'sche (Denigès) 864.
Reaktion, Sandmeyer'sche (Walter) 131.
Reaktionen, nach Autoren benannt (Altschul) 330.
Reaktionen auf Metalle, Empfindlichkeit (Neumann) 923.
Reaktionsgeschwindigkeit, Einfl. d. Druckes (Rothmund) 459. — in ungleichartigen Systemen (Carrara u. Zoppellari) 332.
Realgar (Schuller) 774.
Reblaus (Moritz) 198.
Rechtsconiingoldchlorid, Krystallform (Müller u. Friedländer) 659.
Refraktometrische Unterss. (Eykman) 74.
Reinigungsmasse, Wiederbelebung (Leybold) 610.
Reinkulturen (Conn) 636.
Reinzuchthefen (Seyffert) 218.
Resaceteïn (Perkin) 971.
Resacetophenon, Halogensubstitutionsprodukte (Segalle) 291.
Resazurin als Indikator (Crismer) 562.
Resorcin, Kondensation mit Chloral (Hewitt und Pope) 662
Resorcindimethylester (Hostmann) 663.
Resorufin (Vaubel) 1053.
Reuniol (Duyk) 977.
Rhodaminfarbstoffe, beizenfärbende, Darst. (Bad. Anilin- und Sodafabr.) 647*.
Rhodansalze, Darst. (Goldberg und Siepermann) 720*.
Rhodankalium, Nachw. (Aufschläger) 347.
Rhodanverbindungen, neue Rkk. (Ellram) 211.
Rhodium, Auflsg. von C (Moissan) 416.
Rhus coriariae, Farbstoff (Perkin u. Allen) 741.
Richterit (Sjögren) 555.
Ricinusmehl, entgiftetes, Verdaulichkeit (Kellner, Köhler, Zielstorff und Barnstein) 682.
Rieselwiesen in Oberitalien 1047.
Ring, achtgliedriger (Sondheimer) 89.
Röntgenstrahlen, Anw. bei analytischen Unterss. pflanzlicher Stoffe (Ranwez) 562. — Chemische Inaktivität (Dixon u. Baker) 772. — Chem. Wrkgg. (Rzewuski) 700. — Verh. gegen Halogene (Sehrwald) 771. — Verhalten zu Mineralien (Doelter) 553.
Roggenmehl, Nachw. von Taumellolch (Wagner) 213.
Rohfaser, Bedeutung für die tierische Ernährung (Holdefleifs) 499. — Best. in Nahrungs- und Genufsmitteln (Baumert) 452.
Rohfilicin (Böhm) 1036.
Rohkaffee, Nachw. künstl. Fälschungen (v. Raumer) 1045.
Rohrzuckersaft, Vork. v. Aminen (Beeson) 661.
Rohstoffe und Prodd. der landwirtschaftlichen und der Fettindustrie (Kalmann) [718].
Rosamin (Biehringer) 1114.
Rosanilinammoniumbase (v. Georgievicz) 832.
Rosenöl (Duyk) 977. — französisches (Dupont und Guerlain) 1111.
Rosindon (Vaubel) 1053.
Rosindulin, Umwandlung in die zu Grunde liegende Azoniumverb. (Kehrmann) 1108.
Rosinduline, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 646*. — Darst. aus o-Amidodiphenylaminsulfos. und α-Naphtylamin (Aktienges. f. Anilinfabr.) 646*.
Rosindulinsulfosäuren (Vaubel) 1053.
Rosmarinöl (Schimmel & Co.) 978.
Rofskastanie, Nährwert (Samson u. Gay) 198.
Rotweine, Prüfung auf fremde Farbstoffe (Belar) 364.

Rubigin (Labicque u. Auscher) 547.
Rückflufsdestillator (Peters u. Rost) 697.
Rührer, neuer (Frankenstein) 697. — selbstthätiger pneumatischer (Brearley) 697.
Rufigallol (Schiff) 1049.
Rumex nepalensis Wall, Wurzel (Hesse) 44.
Rumicin (Hesse) 44.
Rutil (Traube) 130.
Rutin (Wischo) 591.

Saccharin, raffiniertes (Langbein) 690. — Reinigung (Jaffé & Darmstädter) 615*.
Saccharine d. Handels, Unters. (Langbein) 690.
Saccharomyceten, Abstammung (Seiter) 250.
Säuerling von Pojana negri (Ludwig und Zeyneck) 57. — von Seifersdorf (Ludwig) 950.
Säureazide, Einw. von Säurehydraziden (Curtius u. Hofman) 427.
Säureamide, Konst. (Lachman) 480.
Säurefluoride (Meslans u. Girardet) 288.
Säurefarbstoff der Triphenylmethanreihe, violette bis blaue, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 1072*.
Säuren, ungesättigte, Isomerieverhältnisse (Autenrieth) 577. — ungesättigte, synthetische Methode zur Gewinnung (Fichter) 1021. — ungesättigte, Umlagerungen (Fittig) 494. — zweibasische (Etaix) 1090.
Säureschwarz (Reverdin) 643.
Safflorit v. Nordmarken (Sjögren) 259.
Safraninazofarbstoffe, wasserlösliche, Darst. (Cassella & Co.) 72*.
Safranine (Lefèvre) 161. — Konst. (Nietzki) 170; (Fischer) 539.
Salicin (Visser) 738. 921.
Salicylaldehyd, Kondensation mit Chlorgallacetophenon (Friedländer u. Löwy) 1094.
Salicylsäure, Best. (Frerichs) 815; (Freyer) 933. — Einw. auf Antipyrin (Patein u. Dufau) 240.
Salicylsäureester, Verh. im Organismus (Bondzyński) 1039.
Salicyltoluid (Pictet u. Hubert) 48.
Saligenin, Einw. auf Antipyrin (Patein u. Dufau) 241.
Salmiak, Bildg. aus Ammoniak u. Chlorwasserstoff (Brandstätter) 410. — neutral reagierender (Rump u. Lehners) 574.
Salmin (Kossel) 103.
Salophen, Farbenrk. (Moerck) 600.
Salpetersäure, Beseitigung im Brauwesen (Evans) 218. — Bildg. aus atmosphärischer Luft durch Wirkung elektrischer Funken (Sellentin) 146. — Einw. von Metallen (Higley und Davis) 466. — mikrochem. Nachw. in Pflanzen (Ellram) 99. — Reduktion durch Silber (Higley u. Davis) 466.
Salpeterstickstoff, Best. in Ackererden (Kuntze) 1133. — Best. nach G. Kühn, Waschapp. (Förster) 202. — Best. in vegetabilischen Produkte (Péchard) 202.
Salpetrige Säure, Bildg. aus atmosphärischer Luft durch Wirkung elektrischer Funken (Sellentin) 146. — Ggw. in Luft (Defren) 1079. — Nachw. (Sabatier) 318. — Nachw. und Best. (Schuyten) 801. — Nachw. und Best. im W. (Barbet und Jandrier) 851. — Nachw. in Trinkwässern (Gawalowski) 1009.
Salze, Bedeutung als Nahrungsmittel (Koeppe) 937.
Salzlösungen, labile Gleichgewichtszustände (Blümcke) 882.
Salzsäure, Darst. (Caro) 519. — Nachweis im Magensaft (Kwiatnowski) 61.
Samarskit (v. Chrustschoff) 360.
Sambesischwarz (Reverdin) 643.
Samen, latentes Leben (Jodin) 306.
Sammtstoffe, hygienische Bedeutung (Rubner) 750.
Sandaracolsäure (Balzer) 184.
Sandarakharz (Balzer) 184. 437.
Sanoform (Courant u. Gallinek) 121; (Aufrecht) 399.
Santalal (Chapman u. Burgess) 668.
Santalonsäure (Chapman und Burgess) 668.
Santonsäure, Oxydationsprodd. (Francesconi) 1114.
Santonige Säure, physiolog. Wirkung (Lo Monaco) 309.
Santonigsäureäthyläther, Krystallform (Brugnatelli) 776.
Santonin, Krystallform (Brugnatelli) 776. — physiolog. Wrkg. (Lo Monaco) 50.
Santoninamin (Lo Monaco) 309.
Santoninderivate, physiolog. Wirkung (Lo Monaco) 309.
Sauerstoff, Best. (Clowes) 1132. — Best. des im W. gelösten (Chlopin) 683. — Best. im W. (Romijn) 59. — Dichte (Morley) 525. 621. — Dichte und Atomgewicht (Morley) 145. — therapeutische Anw. (Kassner) 307.
Sauerwasser von Rom (Feliciani) 130.
Schafmilch als Milch f. Erwachsene (Auerbach) 186.
Schankbier, Best. d. Alkoholgehaltes (Gawalowski) 67.
Scheelit (Liversidge) 754.
Schiefer von Llanberis (Coste) 1130.
Schilddrüse, Einflufs auf den Stoffwechsel (Schöndorff) 106. — Jodgehalt (Baumann) 49.
Schilddrüsenfütterung, Einfl. auf d. Stoffwechsel Kopfkranker (Irsai, Vas und Gara) 849.

Schimmelpilze, Umbildung in Saccharomyceten (Klöcker u. Schiönning) 110. — Temperaturgrenzen (Thiele) 1123.
Schizophyllum lobatum, Schwefelkohlenstoffbildung (Went) 939.
Schlagwetter, Unters. in Metallgruben (Lodin) 324.
Schlangenbifs, Behandlung mittels Gegengift (Fraser) 544.
Schmalz, Verkehr 186.
Schmelzapparat (Paul) 1073.
Schmelzen im elektrischen Ofen (Oddo) 228. — schwere (Retgers) 255.
Schmelzpunkt, Beziehung zur kritischen Temperatur (Clarke) 462.
Schmierseife als Desinfektionsmittel (Beyer) 900.
Schnellgerbverfahren (Kornacher, Diesel & Weise) 568*.
Schellmefspipette (Smith) 955.
Schüttelapparat (Peters u. Rost) 697.
Schüttelmaschine (v. Recklinghausen) 1075.
Schulversuche, chemische u. physikalische (Brandstätter) 410.
Schwefel, Best. in animalischen Substanzen und Haaren (Düring) 755. — Best. im Eisen (Schulte) 1132. — Best. in Erzen (Stansbie) 1009; (de Koninck) 1133. — Best. im Gufseisen und Stahl (Boucher) 684. — Best. in Pyriden (Gladding) 59. — Best. in unorgan. Sulfiden (Jannasch u. Lehnert) 201; (Jannasch u. Heidenreich) 715. — viskoser, spez. Wärme (Dussy) 622.
Schwefelaluminium, Darst. (Peniakoff) 696*.
Schwefeldioxyd (Harpf) 608. — Darst. f. Sulfitstofffabrikation (Lunge) 608. — Darst. u. Verbrauch desselben in Sulfitstofffabriken (Harpf) 607.
Schwefelfarbstoffe, Verbb. mit Alkalisulfiten (Soc. Anonyme) 1144*.
Schwefelkies, kupferhaltiger (Bänziger u. Lunge) 507.
Schwefelkohlenstoff, Bildg. durch Schizophyllum lobatum (Went) 113. 939.
Schwefelkohlenstoff-Stickoxydgaslicht (Brandstätter) 411.
Schwefelkupfererze, Pseudomorphose (v. Jeremejeff) 359.
Schwefelsäure, Best. (Lane) 684; (Edmunds) 1007. — optische Best. (Aglot) 512. — photometrische Best. (Hinds) 321. — rauchende, Best. d. freien Anhydrids (Dobriner u. Schranz) 596.
Schwefelstickstoff (Hoitsema) 988.
Schwefelwasserstoff, Entstehung im menschlichen Magen (Strauss) 109. — Nachw. flüchtiger Eisen- u. Manganverbb. (Kunz-Krause) 650.
Schweflige Säure, Darst. und Verbrauch derselben in Sulfitstofffabriken (Harpf) 372. — in d. Gasflamme, störender Einfl. auf d. Best. einiger Verbb. (Mulder) 363. — Giftwrkg. (Kionka) 902. — Nackw. 512. — Vegetationsschädlichkeit (Winkler) 503.
Schwefligsäureanhydrid, schädliche Wrkgg. (Brizi) 185.
Schweineschmalz 189.
Schwitzen (Haenlein) 611.
Scopolamin (Hesse) 432. 1110; (Schmidt) 842.
Scopoleïne, Wrkg. (Schiller) 1039.
Scopolin, Wrkg. (Schiller) 1039.
Sebacylsäure (Etaix) 1091.
Secale cornutum, fette Ole (Mjöen) 136. — Wertbest. (Mjöen) 126.
Seide, Absorption verdünnter Säuren (Walker u. Appleyard) 768. — Best. d. Beschwerungsmittel (Silbermann) 323. — künstliche (Cross u. Bevan) 275.
Seifen, Best. in Organen (Dormeyer) 1135.
Seifenähnliche Substanzen, Verh. gg. W. (Krafft u. Strutz) 16.
Sekrete (Tschirch) 184. 713. 795.
Sekundärelemente (Schoop) [405].
Selen, Best. (Peirce) 201. 756.
Selenige Säure, jodometrische Best. (Norris u. Fay) 1007.
Selenmonoxyd, Existenz (Peirce) 651.
Selensäure, Darst. (Metzner) 572. — jodometrische Best. (Norris u. Fay) 1007.
Selterswasser, Bakterien (Dräer) 710.
Semicarbazon (Baeyer) 491.
Senf, schwarzer u. weifser (Gadamer) 922.
Senföl, Best. im Futterkuchen (Passon) 453.
Senföle, aliphatische, Darst. u. Verh. gg. Schwefelwasserstoff (Ponzio) 89.
Septentrionalin (Rosendahl) 1109.
Serpentine aus d. oberen Val Susa (Piutti) 262.
Serumagaragar (Komthack u. Stephens) 118.
Siccative (Weger) 766.
Siedetemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichtes (Krafft u. Weilandt) 8.
Sielwässer, Reinigung mit Kalk (Kohlmann) 503.
Silber, Extraktion (Mactear) 375*. — elektrolytische Best. (Heidenreich) 316. — mafsanalytische Best. nach Gay-Lussac (Hoitsema) 524. — Peroxynitrat (Mulder und Heringa) 14. 340. — Schmelzpunkt (Holman, Lawrence und Barr) 336. — Trennung vom Gold (Richards) 363; (Borchers) 688. — Verflüchtigung (Moissan) 702.
Silberantipepton (Balke) 743.
Silbernitratlösungen, Einw. v. Wasserstoff (Senderens) 775.
Silberproben, Genauigkeit (Dewey) 363.
Silbersuperoxyd, elektrolytisches (Sulc) 14.
Silicide (Vigouroux) 467.
Silicium, Darst. im elektrischen Ofen (Moissan) 1080. — Einw. auf d. Alkalimetalle auf Zn, Al, Pb, Sn, Sb, Bi, Au und Pb (Vigouroux) 467. — krystallinisches, Darstellung (de Chalmot) 336. — Verbb.

(Moissan) 1080. — Verflüchtigung (Moissan) 702.
Silikate, Aufschliefsung durch Borsäure (Jannasch u. Heidenreich) 264. — Darst. (Peniakoff) 982*.
Silikatuntersuchung, elektrolytische (Mayençon) 925.
Sinalbin (Gadamer) 922.
Sinapin (Gadamer) 922.
Sinapinsäure (Gadamer) 922.
Sinigrin (Gadamer) 922.
Soda, kaustische, Wertbest. (Dobriner und Schranz) 598. — Nachw. in der Milch (Solomin) 66.
Sodafabrikation, Darst. (Caro) 519.
Sodaindustrie, Handbuch (Lunge) [611].
Solubilitätstitration (Gawalowski u. Alexander-Katz) 451.
Solutio arsenicalis Fowleri, Haltbarkeit (Kollo) 396; (Heger; Kremel; Benyšek) 397. — Fowleri, Haltbarkeit (Glücksmann) 714.
Sonfiya (Gildemeister und Stephan) 356.
Sorbinosephloroglucid (Councler) 486.
Sorbose, Ammoniakderivv. (de Bruyn und Van Leent) 23.
Sou, weifser, Zus. (Hartley) 58.
Spaltpilze, pathogene, Wachstum auf die Nebennierenextraktnährböden (Wróblewski) 940.
Sparteïn, Alaun (Orlow) 591.
Spektroskopische Studien über verschiedene Elemente (Stas) 228.
Sphärometer (Rubner) 748.
Spindel mit Korrektionsskala (Volquartz) 226.
Spirillen (Bonhoff) 634.
Spiritusglühlicht (Fischer) 611.
Stachydrin, Vork. in d. Blättern v. Citrus vulgaris (Jahns) 843.
Stärke, Best. in Fleischwaren (Mayrhofer) 70.
Stärke, Einw. des Chloroforms (Musset) 703.
Stärke, Entstehung in ruhenden Kartoffeln (Bersch) 1121.
Stärke, Hydrolyse durch Säuren (Rolfe u. Defren) 561.
Stahl (Mylius, Foerster und Schoene) 860. — Best. d. Mn (Auchy) 208. — Best. d. Nickels (Brearley) 563. — Best. d. S (Boucher) 684. — Cementierter (Kern) 370. — Entfernung v. Schwefel (Dyer) 456*. — Härten (Howe u. Sauveur) 652. — Schmelzen in Tiegeln mittels Elektrizität (Thwaite) 215.
Steinölbildung (Ochsenius) 318.
Stellungsisomerie (Frankland u. Wharton) 700.
Stereochemie d. Stickstoffverbb. (v. Miller u. Plöchl) 158.
Sterilisieren d. Ackerbodens (Richter) 677.
Sternanisöl (Duyk) 795.
Stickoxydgaslicht-Schwefelkohlenstoff [illegible] (Brandstätter) 411.
Stickstoff, Assimilation (Jahn) 671. — Best. nach Kjehldahl (Rivière und [illegible] 317. — Best. nach Kjeldahl (Gorini [illegible] — Best. nach Kühn, W[illegible] (Förster) 202. — Best. in Superphosphaten 318. — Best. in vegetabilischen Prodd. (Péchard) 202. — Rasches Absorptionsmittel (Warren) 337. — Sauerstoffverbb., biolog. Wrkg. (Beccari und Rimini) 309. — im Schlagwetter [illegible] Gas v. Rochebelle (Schloesing fils [illegible] — Umwandlungen im Boden (Pagnoul 195.
Stickstoffausscheidung im Harn (Riasantseff) 746.
Stickstoffdioxyd, Einw. auf $SbCl_3$ (Thomas) 413.
Stickstoffgleichgewicht, unterste Grenze (Voit) 744.
Stickstoffhaltige organische Körper, Verh. gg. Mehrfachschwefelkalium (Aufschläger) 347.
Stickstoffmagnesium (Emmerling) 414.
Stickstoffumsatz und Ansatz im tierischen Organismus (Wicke und Weiske) [illegible]
Stickstoffverbindungen, Bildung in den Pflanzen (Bach) 497. — Stereochemie (v. Miller und Plöchl) 158.
Stinkdachs, Drüsensekret (Beckmann [illegible]
Stoffumsatz volljähriger Ochsen bei Erhaltungsfutter (Kellner, Köhler, Barnstein, Zielstorff, Hartung und Löhrig) [illegible]
Stoffwechsel beim Hungern (Daiber [illegible]
Stoffwechselvorgänge bei thyreoidektomierten Tieren (Ducceschi) 392.
Strafs, Unterscheidung v. Bergkrystall und Diamant durch Röntgen'sche X-Strahlen (Doelter) 255.
Strafsenkehricht, landwirtschaftliche Verwertung (Paturel) 444.
Strehlid (Visser) 437.
Streblus asper, wirksamer Bestandteil der Rinde (Visser) 437.
Streptococcusantitoxin, Produktion (Besançon u. Viola) 543.
Strontianverbindungen, Analyse (J. [illegible]
Strophantus hispidus, fettes Öl (Mjöen [illegible]
Strychnin, forensische Unters. (Lewin [illegible]
Sturin (Kossel) 103.
Stypticin (Gärtig) 547.
Styrax liq. crudus (Dieterich) 124.
Styrenylphenyloxytriazol (Widman [illegible]
Styrol, Chloracetyl u. Chlorbenzyl (Tiger 354.
Suberamsäure (Etaix) 1091.
Suberylanhydrid (Etaix) 1091.
Suberylchlorid (Etaix(1091.
Sublimationsapp. (Paul) 1073.
Sublimationstemperaturen beim Vakuum d. Kathodenlichtes (Krafft u. Weilandt 587.

…itution aromatischer Verbb., Gesetzmäfsigkeiten (Meyer) 827. — Einfl. auf den Gang einiger Rkk. (Petrenko-Kritschenko u. Arzibascheff) 821.
…stitutionswage (Lohnstein) 769.
…eindiamid, Einw. d. Alkalihypobromite (Van Dam) 587.
…cinimid, Jodderivate Krystallform (Scacchi) 286.
…cinylperoxyd (Vanino u. Thiele) 422.
…sstoff Monnet (Langbein) 690.
…sweine, Best. d. Extraktes (Windisch) 353. — Beurteilung (Bertschinger) 1135.
…famin benzoësäure, Umwandlungen durch …. Einfl. d. Wärme (Remsen u. Muckenfufs) 83.
…lfate, Überführung in Chloride (Jannasch) 264.
…lfide, Auslaugung (Dewey) 519. — Best. in Calciumcarbid (Pope) 684. — Darst. (Goerlich u. Wichmann) 616*. — Einw. einer hohen Temperatur (Mourlot) 414. der Metalle, Darst. auf elektrochem. Wege (Lorenz) 724. — Nachw. (Alvarez u. Jean) 513.
…ulfinid (Langbein) 690.
…ulfitcellulose (Harpf) 607.
…ulfite, Nachw. (Alvarez u. Jean) 513.
…ulfitkochungen, Schwefelausscheidungen (Harpf) 276.
…ulfitstoff, Rotwerden (Harpf) 608.
…ulfitstofffabrikation, Abfallholz (Harpf) 608.
…ulfohydrazimethylendisulfonsäure (v. Pechmann) 835.
Sulfonamide, Halogenderivv. (Kastle, Keiser u. Bradley) 249.
Sulfophenyldimethylpyrazol', Krystallform (Högbom) 654.
Sulfoxyarsenate (Mac Cay) 774.
Sulfurylchlorid, Zers. mit W. (Carrara u. Zoppellari) 332.
Sumach, Farbstoff (Perkin u. Allen) 741.
Superoxyde von Schwermetallen, Darst. (Hulin) 72*.
Superoxyd-Elektroden (Tower; Smith) 985.
Superphosphat, Verh. im Boden (Smorawski u. Jacobson) 946.
Superphosphate, Best. d. Ammoniakstickstoffs 318; d. W. (de Koningh) 205; der wasserl. Phosphors. (Fallada) 1134.
Syenit (Osann) 56.
Synphenylpyridylketoxim (Jeiteles) 734.
System, periodisches (Sperber) [644].

Tabak, Best. d. Nikotins und Ammoniaks (Vedrödi) 367.
Talauma ovata (Peckolt) 714.
Tannin, Farbenrk. (Harnack) 804. — Kondensationsprod. mit Formaldehyd (Merck) 1016*.
… Linebarger) 236.
Tapeten, abwaschbare (Hochstätter & Sne.) 696*.
Tartarus, Nachw. v. Calcium bitartaricum (Enell) 515.
Tartrate v. Kalium u. Ammonium (Krickmeyer) 994. — primäre, Einw. v. Molybdäntrioxyd (Henderson und Barr) 957; v. Wolframtrioxyd (Henderson u. Barr) 957.
Tartrazin, Einw. v. Diazokörpern (Gnehm u. Benda) 882.
Taumellolch, Nachweis im Roggenmehl (Wagner) 218.
Tautomerie (Knorr) 1017.
Telephonanalyse (Köthner) 361.
Tellur, Bestimm. durch Fällung als Jodid (Gooch u. Morgan) 926. — japanisches, Atomgewicht (Chikashigé) 526. — Stellung im periodischen Systeme (Retgers) 10.
Temperaturen, tiefe (Altschul) 230.
Tephritische Brockentuffe d. Umgebung v. Tetschen (Graber) 54.
Terephtaläthylesterazid (Davidis) 732.
Terephtaldiazid (Davidis) 732.
Terephtaldihydrazid (Davidis) 732.
Terephtalhydrazinäthylester (Davidis) 732.
Terephtalmonohydrazid (Davidis) 731.
Termofon (Wiborgh) 697.
Ternäre Mischungen (Bancroft) 914.
Terpene (Scholtz) [911]; (Armstrong) 974.
Terpengruppe, Synthesen (Wallach) 246.
Terpenreihe, Ortsbest. (Baeyer) 490. 493.
Terpentinöl, Nachw. (Schimmel & Co.) 978.
Terpenylsäure (Baeyer) 492.
Tetanustoxine, Bereitung (Mac Farland) 118.
Tetraacetylbormsalicin (Visser) 738.
Tetraacetylchlorsalicin (Visser) 738.
Tetraacetyljodsalicin (Visser) 738.
Tetraäthylammoniumtrijodid (Lachman) 24.
Tetraäthyldiamidodioxydiphenylmethan (Biehringer) 1112.
Tetraarsentrisulfid (Schuller) 774.
Tetrabromimidophenolphtaleïn, Krystallform (La Valle) 284.
Tetrabromphenylendiamin (Jackson u. Calvert) 248.
Tetrachlormethylphtalid (Giebe) 1104.
Tetrachlorthiodiphenylamin (Unger u. Hofmann) 171.
Tetrahydrodimethylphenetylsäure-4 (Guerbet u. Béhal) 381.
Tetrahydronaphtylpiperidin (Roth) 44.
Tetrahydrophtalsäure (Howe) 31.
Tetrahydroxydiphenylessigsäure (Hewitt u. Pope) 663.
Tetrahydroxylylsäure (Noyes) 975.
Tetramethylapionol (Ciamician und Silber) 437.
Tetramethylasparagin (Körner u. Menozzi) 537.

Tetramethylazoxyanilin (Börnstein) 157.
Tetramethylbernsteinsäure,Derivv.(Auwers u. Schiffer) 581.
Tetramethylbrasilin, Krystallform (Stengel) 658.
Tetramethyldiamidoakridin (Biehringer) 1113.
Tetramethyldiamidodioxydiphenyläthan (Biehringer) 1112.
Tetramethyldiamidoxanthon (Biehringer) 1112.
Tetramethylendioxalylsäure (Kaltwasser) 867.
Tetramethylpyrazin, Synthese (Brandes u. Stoehr) 292.
Tetramethyltetrabromdioxystilben (Auwers u. Baum) 1032.
Tetramethyltriamidotriphenylmethansulfos. (Fritsch) 1102.
Tetraphenyläthylen (Lohse) 429.
Tetraphenylcamphoramid (Haller) 784.
Tetraphenylenäthylen (Klinger u. Lonnes) 839.
Tetraphenylenpinakolin (Klinger u. Lonnes) 837.
Teerthioxen (Keiser) 1092.
Thalliumnitrat, Krystallform (Noyes und Hapgood) 1083.
Thee, Best. d. Caffeïns (Petit und Terrat) 213.
Theobromin, Best. (Eminger) 808.
Thermodynamische Flächen eines Stoffes im festen und flüssigen Zustande (Tammann) 992.
Thianthrendioxyd (Genvresse) 797.
Thiazinfarbstoffe, blaue, beizenfärbende, Darst. (Farbenfabriken) 407*. 984*.
Thioacetylaceton, Krystallform (Negri) 285.
Thiobenzylcrotonsäure(Autenrieth) 419. 579.
Thiobenzylisocrotonsäure (Autenrieth) 579.
Thiobenzylpropylen (Autenrieth) 579.
Thiocarbamidmetallsalze, Krystallform (Kurnakow u. Müller) 659.
Thiocarbimide, acidylierte (Dixon) 26.
Thiochinanthren (Edinger) 1100.
Thiodiphenylamin (Unger u. Hofmann) 171.
Thioharnstoffe, acidylierte (Dixon) 26.
Thiokatechin (Reverdin) 642.
Thioketone, aromatische (Hostmann) 663.
Thiol, chem. Natur (Altschul; Wenghöffer; (Altschul) 944.
Thionaphtalin (Herzfelder) 42.
Thionylchlorid, Zers. mit W. (Carrara u. Zoppellari) 332.
Thiophen, volumetrische Best. im Benzol (Denigès) 852.
Thiophenol, Einwrkg. auf aromatische Diketone (Troeger u. Eggert) 290.
Thiophosphorylchlorid, Einw. von Bromwasserstoff (Besson) 11; v. HJ (Besson) 147.
Thiosinnamine, Halogenadditionsprodukte (Dixon) 26.
Thiosulfatlösung, Titerstellung mittels Jodsäure (Riegler) 362.
Thomasmehl, Best. d. Phosphors. (Schmoeger) 319. — Wirksamkeit auf Hochmoorboden (Tacke u. Immendorff) 444.
Thomasphosphatmehle, Unters. auf Citratlöslichkeit 318.
Thomasschlacken, Best. citratlösl. Phosphors. (Passon) 62. — Citratlöslichkeit (Foerster) 203; (Dubbers) 596. — Verh. gg. verschiedene Citratlsgg. (Zecchini) 63. — wirksame Bestandteile (Foerster) 204.
Thomasschlackenmehl, Verh. im Boden (Smorawski u. Jacobson) 946.
Thondreiecke, neue Form (Schmelck) 74.
Thonerde, Bestimm. in Mineralphosphaten (Gladding) 686. 687.
Thorerde, Best. (Glaser) 803. — Trennung v. Ceroxyd (Fresenius u. Hintz) 756.
Thorium (Drossbach) 1085.
Thorniobat (Larsson) 235.
Thornitrate, Unters. (Fresenius u. Hintz) 756.
Thymin, Bildung aus Fischsperma (Kossel) 886.
Thyminsäure (Kossel u. Neumann) 46.
Thymusnucleïnsäure(Kossel u. Neumann) 46.
Thyreoantitoxin (Baumann) 121.
Thyreojodin, Vork. im menschlichen Körper (Schnitzler u. Ewald) 548.
Thyrojodin (Baumann) 121. — Wirkung (Roos) 52.
Thyrothrix tennis (Wittlin) 635.
Tiegelgufsstahl, Gehalt an Phosphor und Schwefel (Kern) 763.
Tiere, bakterienfreie (Nuttall u. Thierfelder) 50. 390.
Tierkörper, chemische Umsetzungen (Kaufmann) 1122.*
Tinguaite (Osann) 56.
Titansäure als Beizmittel für Wolle (Barnes) 371.
Titriermethode, chemisch-analytische, Lehrbuch (Classen) [719].
Toläthyltolhydroxylamin, Krystallform (Lossen) 655.
Tolbenzhydroxamsäure, Krystallform (Lossen) 655.
Tolenylamidoximäthyläther, Krystallform (Lossen) 655.
Tolenylamidoximmethyläther, Krystallform (Lossen) 655.
Tolhydroxamsäure, Krystallform (Lossen) 654.
Toluol, Reinigung (Haller u. Michel) 828
Toluolsulfinsäure (v. Meyer) 797.
Toluolsulfonphenylhydrazid (v. Meyer) 798.
Toluphenylamidin (Lottermoser) 1055.
Toluylaldehydhydrazon (Bouveault) 380.
Toluylsäureperoxyd (Vanino und Thiele) 423.
Tolylcyanisocarbostyril (Harper) 1109.
Tolylcyanisocumarin (Harper) 1109.

Tolylformimidoäthylester (Wheeler u. Boltwood) 32.
Tolylisocarbostyril (Harper) 1109.
Tolylisocumarin (Harper) 1109.
Tolyloxymethylsulfon (v. Meyer) 798.
Tolylphenylhydrolutidindicarbonsäure (Lachowicz) 730.
Tolyltetrahydrochinazolin (Busch) 99.
Topfpflanzen, Düngungsversuche (Müller-Thurgau) 947.
Toxikologisch chemische Arbeiten (Thoms) 1127.
Toxikologische Notizen über o- u. p-Verbb. (Bokorny) 673.
Trachylolsäure (Tschirch u. Stephan) 795.
Trachyte v. Ischia (Washington) 54.
Transcamphanamid (Kipping) 248.
Transcampholytische Säure (Noyes) 975.
Transcamphotricarbonsäure (Kipping; Pope) 248.
Trappgänge der Gegend des Champlain-Sees (Kemp u. Marsters) 557.
Traubensaures Barium (Lossen u. Riebensahm) 958.
Traubenzucker, Best. auf gasvolumetrischem Wege (Riegler) 602.
Triäthylluteolin (Herzig) 788.
Triäthylmonoacetylluteolin (Herzig) 788.
Triäthylphosphin, langsame Oxydation (Jorissen) 964. — Sauerstoffaufnahme (Jorissen) 421.
Triamidochinolin (Claus u. Dewitz) 430.
Triamidodracoalban (Tschirch u. Dieterich) 718.
Triamidotoluol, symmetrisches (Palmer u. Brenke) 157.
Triamidotriäthylamin (Ristenpart) 1103.
Tribenzhydroxylamin, Krystallform (Lossen) 655.
Tribenzoylgalaktochloral (Hanriot) 88.
Tribenzoyltriamidotriäthylamin (Ristenpart) 1103.
Tribromdiäthylresacetophenon (Segalle) 291.
Tribrommethyloxybenzylalkohol (Auwers u. Ziegler) 1033.
Tribromphenolwismut (Heuss) 393.
Tribromphenylendiamin (Jackson u. Calvert) 243.
Tribrompyridin (Willstätter) 845.
Tribromsaligenin (Visser) 921.
Tribromoxylenolacetat (Auwers u. Ziegler) 1034.
Tribromxylenolbromid, Kondensationsprod. mit Chinolin (Auwers u. Ziegler) 1034; mit Dimethylanilin (Auwers u. Ziegler) 1034.
Trichloracetobromisophtalsäure (Zincke u. Francke) 1098.
Trichlorchinon, Einw. von Aminobenzoës. (Astre) 780; von o-Aminozimmts. (Astre u. Stévignon) 780.
Trichlorchinonaminozimmtsäure (Astre u. Stévignon) 781
Trichlordinitrobenzole, Derivv. (Jackson u. Lamar) 969.
Trichloressigsäure, Lsgg. (Rivals) 577.
Trichlorpyrogallol, Bildg. (Biétrix) 379.
Trigensäure (Schiff) 90.
Triketohexamethylendicarbonsäureester (Rimini) 1092.
Triketopentamethylendicarbonsäureester (Rimini) 1092.
Trimetaphosphimsäure (Stokes) 965. 967.
Trimethyläthylen, Zers. in d. Hitze (Haber) 237.
Trimethylakrylsäure (Perkin jr.) 702; (Perkin jr. u. Thorpe) 728.
Trimethylamidophenol (Hantzsch u. Davidson) 167.
Trimethylamin, Trennung von Ammoniak (Fleck) 689.
Trimethylaminvaleriansäurejodid, Krystallform (Riva) 287.
Trimethylapionolsäure (Ciamician u. Silber) 437.
Trimethylazoxyanilin (Börnstein) 157.
Trimethylcolchidimethynsäuremethylesterjodmethylat, Krystallform (Heberdey) 658.
Trimethylendinaphtylsulfon (Troeger und Artmann) 299.
Trimethylenpiperyliumbromid (Gabriel u. Stelzner) 1052.
Trimethylenverbindungen, neue (Henry) 629.
Trimethylglutarsäure (Perkin jr. u. Thorpe) 728. — Derivate (Auwers und Ziegler) 584.
Trimethylglutarsäureester (Perkin jr. und Thorpe) 728.
Trimethylhydroxyadipinsäure (Perkin jr. und Thorpe) 728.
Trimethylindol (Brunner) 175.
Trimethylindolin (Ciamician u. Piccinini) 667.
Trimethyltrimethylentriamin, Einw. v. CS_2 (Delépine) 478. — Einw. v. H_2S (Delépine) 478.
Trimethylpyrazin, Synthese (Brandes und Stoehr) 292.
Trinitrobenzoësäure, Einw. v. methylalkoh. Kali (Van Leent) 38.
Trinkwässer, Best. d. Farbe (Leeds) 200. — welche Bleiröhren durchlaufen haben (Antony u. Benelli) 903. — Massenunters. (Eberhard) 316. — Nachw. von Nitriten (Gawalowski) 1009. — Unters. auf Blei (Antony u. Benelli) 929.
Trinkwasser, bakteriolog. Reinheit (Seiler) 504. — Nachw. v. Blei (Bettink) 930.
Trioxydiphenylsulfon (Hinsberg u. Himmelschein) 837.
Trioxyphenylendisulfid (Genvresse) 797. — Verb. mit Phtalsäureanhydrid (Genvresse) 797.
Triphenylcarbinol (Weisse) 174.

Triphenylmethanfarbstoffe (Weil) 243; (Sandmeyer) 1142. — blauviolette, aus der Monosulfos. des Trimethylamidodiphenylmethans (Geigy & Co.) 1144*. — violette bis blaue (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 1072*.
Triphenylthiënylmethan (Weisse) 174.
Triphosphonitrilsäure (Stokes) 966.
Triphosphorsäure, Metallverbb. (Stange) 721.
Triphtalyltriamidotriäthylamin (Ristenpart) 1102.
Triphylin (Penfield u. Pratt) 311.
Trisazofarbstoffe, Darst. (Kalle & Co.) 566*. — korinth- u. bordeauxrote, Darstellung (Oehler) 567*. — welche α_1-β_3- oder α_1-β_4-Naphtylaminsulfos. enthalten, Darst. (Cassella & Co.) 983*. — Darst. mittels der α_4-α_1-Dioxynaphtalinsulfos. S (Farbwerke etc.) 1144*.
Trithioacetylacetan, Krystallform (Negri) 285.
Trithiodilaktylsäure (Lovén) 956.
Triticum vulgare, Zus. d. ruhenden Keims (Frankfurt) 1000.
Tritoluolsolfonamid (v. Meyer) 798.
Tropeïne, Wrkgg. (Gottlieb) 107.
Tropigenin (Willstätter) 301. 481. — Bildg. (Willstätter) 845.
Tropin, opiansaures (Liebermann) 829. — Wrkgg. (Gottlieb) 107.
Tropinon (Willstätter) 301. — Einw. von Brom (Willstätter) 845.
Tropinoncyanhydrin (Willstätter) 301.
Tropinonoxim (Hesse) 1057.
Tuberin (Osborne u. Campbell) 434.
Tuberkelbacillenkulturen, heilende u. immunisierende Substanzen (Klebs) 948.
Tuberkelbacillus, Fette (de Schweinitz u. Dorset) 118.
Tuberkuloseheilserum 898.
Turnbulls Blau (Schaer) 349.
Turnerit (Lacroix) 813.
Tutenmergel (Liversidge) 754.
Typhus, Beziehungen d. spez. Antikörper zu d. spez. Bakterien (Pfeiffer) 116. — Immunität (Gruber) 115.
Typhusbacillen, Nachw. im W. (Pearmain u. Moor) 258. — bakteriolog. Nachweis (Pearmain u. Moor) 117.
Tyrosinase, Ggw. im Saft einiger Pilze (Bertrand) 899.

Übereinstimmende Zustände, Theorie (Bakker) 986.
Überjodsaure Salze, Krystallographie (Eakle) 649.
Übermangansäure, Reduktion durch Mangansuperoxyd (Morse, Hopkins u. Walker) 12.
Ungueko (Hébert) 630.
Untersalpetrige Säure (Hantzsch) 146; (Hantzsch u. Kaufmann) 995.
Unterschweflige Säure, Einw. d. Chrom. (Longi) 886.
Uramidobenzoësäure (Zincke u. Helmert) 163. 164.
Uramidobenzoylcarbonsäure (Niementowski) 181.
Uramidobenzoësäure (Zincke u. Helmert) 164.
Uran, Darst. und Eigenschaften (Moissan) 13. — Nachw. in toxikologischen Fällen (v. Meerten) 929. — Verflüchtigung (Moissan) 702.
Urancarbid (Moissan) 1082.
Uranverbindungen, thermische Unters. (Aloy) 410.
Urbanit (Sjögren) 259.
Urea pura (Klar) 714.
Urethan (Beckmann) 296.
Urethanessigäther (Hantzsch und Metcalf) 418.
Urethanessigsäure (Hantzsch und Metcalf) 418.
Uricacidämie d. Nephritiker (v. Jaksch) 51.

Valerolaktone, alkylsubstituierte (Hjelt) 537.
Valerophenoncarbonsäure (Bromberg) 169.
Vanadincarbid (Moissan) 233.
Vanadinsäure, Reduktion durch HJ und HBr (Browning) 863.
Vanadinsäureverbindungen, neue Rkk. (Ellram) 211.
Vanadinschmelze (Moissan) 233.
Vanillin, Darst. (Böhringer & Söhne) 222*. — Nachw. in Harzen (Dieterich) 364.
Vegetation, allgemeiner Verlauf (Berthelot und André) 741. 987. — in verdorbener Luft (Mangin) 1120.
Vegetationsschädlichkeit saurer Gase (Winkler) 503.
Vellosin, Krystallform (Traube) 656.
Veratrol, Derivv. (de Gaspari) 154.
Veratrolcarbonsäure (Bouveault) 92.
Veratroylglyoxylsäurehydrazon (Bouveault) 380.
Veratrylsulfosäure (de Gaspari) 154.
Verbandstoffe, Wertbest. (Frerichs) 815.
Verbindungen, organ., Trennung (Reijnen) 640.
Verbrennung in verdünnter Luft (Benedicenti) 308.
Verbrennungsofen, neuer (Gawalowski) 953.
Verdauung, Arbeit (Riazantseff) 746. — ohne Bakterien (Duclaux) 502. — Zerfallprodd. d. Eiweifses (Fraenkel) 1122.
Verdauungsenzyme in Cystenfl. (Zeehnissen) 1128.
Verdauungsversuche an Schafen (Phelps und Woods) 198.
Verdunstungskälte, Demonstration (Brandstätter) 412.
Verflüchtigung einiger schwer schmelzbarer Körper (Moissan) 702.

Vergiftung durch Fleisch (Van Ermengem) 51.
Verkettungen (Bischoff) 17. 18. 20. 80. 82. 345.
Verschlufs, luftdichter, in Schausammlungen (Laspeyres) 818.
Verseifung, kalte (Henriques) 604.
Verseifungszahl, Köttsdorfer'sche, Best. (Heiler) 322.
Verteilungsgleichgewicht (Bucherer) 521.
Vesuv, letzter Ausbruch 1891—94 (Matteucci) 55.
Vesuvian (Traube) 129.
Vibrio tonsillaris (Stephens und Smith) 544.
Vibrionen (Bonhoff) 634.
Vicin, ein Glykosid (Ritthausen) 841.
Vinyläthylphtalimid (Ristenpart) 1102.
Vinylbenzylamin (Gabriel u. Stelzner) 1051.
Vinyltrimethylen (Gustavson) 574.
Viskosimeter, Engler'scher (Kissling) 953.
Vitellin (Osborne u. Campbell) 485.
Volumdifferenz (Weiss) 818.
Volumetrische Lösungen des Arzneibuchs, Einstellen (Knobloch) 1131.
Vorlesungsexperimente, elektrolytische (Hofer) 283.
Vorlesungsversuch: Elektrolyse der Salzs. (Pickel) 462; (Higley u. Howard) 464.

Wachholderbeeren, alkoholische, Gärung (Kassner) 633.
Wägungen, Reduktion auf den luftleeren Raum (Salomon) 773.
Wärme, spezifische, d. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, bei konstantem Volum (Bartoli u. Stracciati) 331.
Wärmeeinheit (Bartoli) 331.
Wärmeökonomie, Billanz (Rubner) 749.
Wäschedesinfektion (Beyer) 900.
Wässer, Trockensubstanzbest. (Eberhard) 316.
Waldstreu (Henry) 196.
Wardit (Davison) 752.
Wasser, bakteriolog. Prüfung (Pearmain und Moor) 253. — bakteriolog. Prüfung auf Typhusbacillen (Pearmain u. Moor) 117. — destilliertes, an Bord von Seedampfschiffen (Lüdtke) 940. — elektrolytische Dissociation (Loewenherz) 522. — Luftgehalt (Paton) 334. — NH_3-freies, Darstellung (Barnes) 199. — Synthese (Morley) 622. — Unters. auf Colibakterien (v. Freudenreich) 939.
Wasseranalyse, Normalprismen (Leeds) 200.
Wasserdichte Gewebe, Herst. (Boeddinghaus) 1072*; (Amos & Co.) 1072*; (Chem. Fabrik auf Aktien) 1072*.
Wasserglasanstrich (Schweig) 698*.
Wasserhygiene (Löffler, Oesten u. Sendtner) [692].
Wasserstoff, Dichte (Morley) 525. 621. — Dichte u. Atomgewicht (Morley) 145. — langsame Oxydation (Meyer u. v. Recklinghausen) 1081. — Reinigung (Sonderens) 776. — Stellung im periodischen System (Masson) 336.
Wasserstoffpolysulfid (Ziegenbein) 793.
Wasserstoffsuperoxyd, Gebrauch in der Analyse (Ross) 1010. — Prüfung (Brown) 928.
Wasserstrahlpumpe, verbesserte (Berlemont) 818.
Wasserversorgung (Löffler), Oesten und Sendtner) [692].
Wasserversorgung, Stettiner (Ohlmüller) 900.
Wein, Best. der freien Weins. (Magnier de la Source) 565. — Best. d. Glycerins (Sostegni) 136. — Chem. Unters. 690. — Extraktbest. (Möslinger) 809. — Nachw. und Best. des Fluors (Sestini) 1008. — Wrkg. der an Aldehyd gebundenen schwefligen Säure (Marischler) 548.
Weinbereitung, Gibsen durch Behandlung von Most in heifsen Ländern (Fonseca) 141.
Weine, Gipsen durch Behandlung mit der Bordeauxmischung (Teyxira) 642.
Weinessig, Beurteilung (Tretzel) 505.
Weinsäure, Derivv. (Mulder) 345. — Einw. v. Formaldehyd und Salzs. (Henneberg und Tollens) 478. — Fabrikation (Hölbling) 1068. — freie, Best. im Wein (Magnier de la Source) 565. — Konfiguration (Fischer) 83. — Nachw. (Berg und Gerber) 805. — Unterscheidung u. Trennung (Lindet) 132.
Weinsaure Salze, Einw. von Mo_2O_3 und Wo_2O_3 (Henderson und Barr) 957.
Weinstatistik für 1894 (Moritz) 908.
Weinstein des Handels, Zus. und Analyse (Allen) 549.
Weinstein, Nachw. von Calciumditartrat (Enell) 515.
Wellenbewegungserscheinungen, als Funktionen der Molekulargewichte und spez. Wärme (Förster) 988.
Westphalwage (Mac Gill) 225.
Wicke, Proteïde (Osborne und Campbell) 434.
Willemit (Traube) 129.
Willyamit (Smith) 261.
Wismut, Halogenverbb., Einw. der Luft u. des Stickstoffdioxyds (Thomas) 15. — Löslichkeit in Zink (Spring und Romanoff) 858. — Trennung von d. Metallen d. Kupfer- und der Eisengruppe (Jannasch und Grofse) 758.
Wismutblau, neues (Faktor) 725.
Wismutoxyjodid (Blyth) 1148.
Wismutsulfid, Löslichkeit in Natriumsulfid (Stillman) 687.

Wohnungen d. Arbeiterstandes in Christiania (Holst) 592.
Wolfram, Eigenschaften (Moissan) 416.
Wolframat, Gemisch mit Zirkonat (Hallopeau) 775.
Wolframcarbid (Moissan) 416.
Wolframverbindungen, analytische Charaktere (Defacqz) 639.
Wollastonit, Darst. (Oddo) 228.
Wollastonitkrystalle in Schlaken von Přibram (Heberdey) 257.
Wolle, Auffassung als Amidos. (Smith) 138, — Beizmittel (Barnes) 371. — Färben mit Sulfoss. von Oxyanthrachinonfarbstoffen (Farbwerke) 646*.
Wollfarbstoffe, echte, Darst. (Kalle & Co.) 1015*.
Wollfett, Analyse (Lifschütz) 136. — Analyse (Ulzer und Seidel) 328. — Analyse 936. — Zus. (Darmstädter u. Lifschütz) 219.
Würzen, Best. d. Rohmaltose (Braun) 67. — Vergorene, Nachw. des Zuckers (Prior) 1011.
Wurst, gefärbte, Erkennung (Späth) 1137. — Gefärbte, mikroskopischer Nachweis (Marpmann) 1136.
Wurzelbildung, Einfl. d. Stickstoffes (Müller-Thurgau) 948.

Xanthin, Derivv., Darst. aus alkylierten Harnss. (Fischer) 221*.
Xanthinsalze, Einw. von Jodmethyl (Pommerehne) 349.
Xanthogenate der Alkalien, Bildungsgeschwindigkeit (Moro) 332.
Xeroform (Heuss) 393.
X-Strahlen, siehe: Röntgenstrahlen.
Xylenol, asymmetrisches, Ketobromide (Auwers u. Ziegler) 1033.
Xylenoxäthylamin (Schrader) 1052.
Xylenoxäthylanilin (Schrader) 1052.
Xylenoxäthylphtalimid (Schrader) 1052.
Xylenoxäthylphtaliminsäure (Schrader) 1052.
Xyletinsäure (Tassinari) 895.
Xylidin (Mozdzynski) 159.
Xylyläthylglykoläther (Schrader) 1059.
Xylylglyoxylsäure (Bouveault) 92.
Xylylglyoxylsäure, Einw. v. Anilin (Bouveault) 378.
Xylylglyoxylsäureäthylester (Bouveault) 92.
Xylylmethylglykoläther (Schrader) 1052.
Xylylnitromethan (Konowalow) 830.
Xylylphenylglykoläther (Schrader) 1052.

Ytterbium (Drossbach) 1086.
Yttrium (Drossbach) 1085. — Kolloidale Verbb. (Delafontaine) 339.
Yttriumniobat (Larsson) 235.

Zanzibar-Copal (Tschirch u. Stephan) 795.
Zellkern, basische Stoffe (Rossel) 102. 385.
Zeolithe (Friedel) 53.
Ziele der physikalischen Chemie (Nernst) [643].
Zimmt, Fälschung (Späth) 807.
Zimmt, Verfälschung mit Rohrzucker (Hefelmann) 941.
Zimmtöl (Duyk) 795.
Zimmtöle (Duyk) 358.
Zimmtsäureester (Farbenfabriken) 912*.
Zink, Atomgewicht (Richards und Rogers) 150.
Zink, Best. in organischen Salzen (v. Ritter) 363. — Elektrolytische Best. (Nicholson u. Avery) 450. — Mafsanalytische Best. (de Koninck u. Prost) 851. — Mafsanalytische Best. durch Ferrocyankalium (de Koninck und Prost) 599. — Nachw. (Alvarez u. Jean) 513. — Volum. Best. (Dementjew) 207.
Zinkanalyse (Wagner) 450. — durch Elektrolyse (Jordis) 449
Zinkantipepton (Balke) 743.
Zinkchlorid, elektrolytische Zersetzungsspannung (Lorenz) 329.
Zinkerze, Chlorierung (Hoepfner) 616*.
Zinkhütten, Verdichtung d. Metalldämpfe (Seeger) [1014].
Zinkmalonat, thermochem. Notiz (Massol) 915.
Zinkmetaplumbat (Höhnel) 340.
Zinkniobat (Larsson) 235.
Zinknitrate, basische (Athanasesco) 916.
Zinkoxyd, kohlensaures (Kraut) 863.
Zinkoxydhydrat, Bildungswärme (Massol) 915.
Zinkplatte, Korrosion (Mylius und Funk) 1086.
Zinksulfat, Gehaltsbest. (Vitali) 1134.
Zinksulfid, krystallisiertes (Mourlot) 414.
Zinn, Best. (Borgmann) 212. — Best. in ammoniakal. Lsg. durch H_2O_2 (Jannasch und Lehnert) 209. — Best. in d. Zinnkrätze (Rürup) 212. — Konservierungsmittel f. Lebensmittel (Borgman) 212.
Zinnchlorür, Einw. v. Jod (Thomas) 416. — Geschwindigkeit d. Rk. mit Eisenchlorid (Noyes) 990.
Zinnober, Analyse (Jannasch u. Lehnert) 201. — von Schönbach (Laube) 752.
Zinnsulfür, krystallisiertes, Analyse (Jannasch und Lehnert) 201.
Zirkon (Traube) 130.
Zirkonate (Venable und Klarke) 11.
Zirkoniumtetrajodid (Dennis und Spencer) 651.
Zirkonniobat (Larsson) 235.
Zirkonwolframverbindungen (Hallopeau) 775.
Zodesmotroposantonin (Lo Monaco) 309.
Zoisit (Weinschenk) 311.

Zucker, Best. nach Soxhlet und Kjeldahl (Gorini) 641. — Darst. aus Stärkelsgg. (Export- u. Lagerhausgesellschaft) 616*. — Einfl. der Temperatur auf die Polarisation (Sachs) 134. — Entstehung in der Rübe (Strohmer) 847. — Entstehung in ruhenden Kartoffeln (Bersch) 1121. — Inversion durch Salze (Long) 660. — Gewichtsanalytische Best. mittels der Fehling'schen Lsg. (Elion) 601. — Kondensation mit Phloroglucin (Councler) 485. — Lokaler, Ausscheidung in den Organen (Seelig) 200. — Nachw. in vergorenen Würzen (Prior) 1011. — Neue Hydrazone (Van Ekenstein u. de Bruyn) 23. 705.

Zuckerarten, Einw. v. Alkalien (de Bruyn und Van Leent) 23. — Reduzierende, Best. (Defren) 1013. — Umwandlung unter dem Einfl. von Bleihydroxyd (de Bruyn u. Van Leent) 23. — Zers. durch Säure (Berthelot u. André) 958. — Des Zuckerrohres (Geerligs) 848.

Zuckerausscheidung, lokale, in d. Organen, Nachw. (Seelig) 1064.

Zuckerfabrikation, absonderliches Vork. bei der Schmelzung (Goossens) 325.

Zuckerfabriken, Abscheidung des Ammoniaks aus den Dämpfen der Säfte (Hudec) 1067.

Zuckerfabriksprodukte, Reinigung durch Elektrizität (Battut) 905.

Zuckerhaltige Fll., Entzuckerung (Kassner) 1140.

Zuckerlösungen, Inversion mittels schwefliger S. (Stiepel) 890. 1022. — Wrkg. d. Essigs. (Xhonneux) 326.

Zuckerrohranalysen, zwei Fehlerquellen (Shorey) 69.

Zuckersäfte, Alkalität (Casteels) 1067.

Zwillingselemente (Lorenz) 698.

Zymase, photogene, der Tiere u. Pflanzen (Dubois) 1036.

Zymofrénation (Arthus) 438.

Zymogénèse (Arthus) 430.

Zymolyse (Arthus) 438.

Verzeichnis der Abbildungen.

1—4. Quecksilberluftpumpe (Boas) 2 u. 3.
5. Ozonerzeugungsapparat (Seguy) 73.
6. Thondreiecke (Schmelck) 78.
7. Bildung von Salpetersäure (Sellentin) 146.
8. Best. der Kohlens. (Kohn) 199.
9. Gasbürette (de Koninck) 199.
10. Waschapp. für Salpeterstickstoffbest. (Förster) 202.
11. Quecksilberjodidreaktion (Jannasch) 210.
12. Spindel mit Korrektionsskala (Volquartz) 225.
13. Hilfsprobierwage (Law) 225.
14 und 15. Formaldehydlampe (Barthel) 226.
16 und 17. Gasregulator (Saarbach) 227.
18—21. Flüchtigkeit des roten Phosphors (Arctowski) 232 u. 233.
22. Reaktion zwischen Kohlenstofftetrachlorid u. den Oxyden von Niob und Tantal (Delafontaine und Linebarger) 235.
23 u. 24. Zersetzung des Hexans (Haber und Samoylowicz) 239.
25. Luftfilter (van Ketel) 252.
26. Best. der Dichte v. Mineralien (Grünberg) 256.
27 und 28. Elektirolytische Vorlesungsversuche (Hofer) 283.
29—31. Graduierung gasometrischer App. (Buss) 315.
32. Best. der Verbrennungswärme d. Heizmaterialien (Hempel) 374.
33. Honigprüfung (Beckmann und Melzer) 402.
34. Salmiakbildung (Brandstätter) 411.
35. Schwefelkohlenstofflicht (Brandstätter) 411.
36. Verdunstungskälte (Brandstätter) 412.
37. Apparat zur Erzeugung von Acetylen (Castellani) 417.
38. Bakteriologische Luftunters. (Ficker) 441.
39 und 40. Gasanalytische App. (Bleier) 447.
41. Prüfung der fetten und pyrogenen Öle (Gawalowski u. Alexander-Katz) 451.
42. Abmeſsvorrichtungen zur Gerber'schen Acidobutyrometrie (Saggan) 453.
43. Hautpulverfilter (Jenks) 453.
44. Luftdruckheber (Reinhardt) 457.
45—47. Neuer Kühler (Walther) 458.
48. Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lsgg. (Abegg) 461.
49 u. 50. Elektrolyse der Salzs. (Pickel) 463.
51 u. 52. Elektrolyse der Salzs. (Highley und Howard) 464.
53. Destillation im Vakuum (Freer) 464.
54 und 55. Benzolkern (Vaubel) 482.
56. Analyse von Strontianverbindungen (J.) 518.
57. Vorlesungsversuch mit flüss. Kohlendioxyd (Barus) 525.
58. Darst. des Diamants (Moissan) 623.
59 und 60. Dampfdruckapparate (Gawalowski) 639.
61. Best. des Wassers in den Naphtafll. (Charitschkoff) 640.
62. Rührer (Brearley) 698.
63. Rückfluſskühler (Peters u. Rost) 698.
64 und 65. Extraktionsapp. (Peters und Rost) 698.
66. Versuche mit Ozon (Newth) 701.
67. Sublimationsspannungen des Jods (Arctowski) 721.
68. und 69. Filtriergestelle (Omeis) 755.
70. Neues Barytrohr (Geelmuyden) 756.
71 und 72. Jodometrische Best. der Molybdänsäure (Gooch und Fairbanks) 759.
73. Substitutionswage (Lohnstein) 769.
74. Extraktionsapp. (Marx) 769.
75. Extraktionsapp. (Marx) 769.
76 und 77. Pyknometer (Boot) 770.
78. Meſskolben (Biltz) 817.

79. Scheidung von Mineralien (Laspeyres) 817.
80. Luftdichter Verschlufs von Mineralien in Schausammlungen (Laspeyres) 817.
81. Wasserstrahlpumpe (Berlemont) 818.
82. und 83. Einw. des Lichtes auf Äther (Richardson und Fortey) 823.
84. Löslichkeit v. Pb u. Bi in Zn (Spring u. Romanoff) 859.
85. Extraktion des Stahls durch verdünnte Säuren (Mylius, Foerster und Schöne) 861.
86. Jodometrische Best. des P im Fe (Fairbanks) 879.
87. Neuer Verbrennungsofen (Gawalowski) 953.
88 und 89. Apparat zur Best. der Dichte (Loviton) 954.
90. Schnellmefspipette (Smith) 955.
91. u. 92. Luftabschlufs für flüssige Nährböden (Kasparek) 981.
93. Best. der Acidität der Milch (Devarda) 1003.
94. Nachw. und Best. von Fluor (Sestini) 1008.
95. Neuer Exsikkatoraufsatz (Reitmair) 1073.
96. Schmelz-, Destillations- u. Sublimationsapp. (Paul) 1073.
97. Autoklav (Pfungst) 1074.
98—101. Elektrolyt. Apparat (Gawalowski) 1075.
102. Schüttelmaschine (v. Recklinghausen) 1075.
103—106. Neue Muffel (Gawalowski) 1076.
107. Best. des Schwefels im Eisen (Schulte) 1132.

Druckfehlerberichtigung.

S. 50 Z. 8 v. o. statt: 8. lies: 96. I.
„ 271 Z. 17 v. u. statt: II. lies: I.
„ 607 Z. 16 v. o. statt: 122. lies: 123.
„ 703 Z. 4 v. u. statt: Chlorzinklsg. lies: Chlorzinkstärkelsg.
„ 724 Z. 3 v. o. statt: Cu lies: Schwefelkupfer.
„ 724 Z. 25 v. o. statt: der lies: das.
„ 726 Z. 17 v. o. statt: Anorg. lies: Angew.
„ 887 Z. 11 v. u. statt: M. lies: U.
„ 1019 Z. 22 v. u. statt: vorst. Ref. lies: S. 1027.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alk. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Spez. Gewicht.
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_{4}. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
K_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
—s. (am Schlufs) —säure.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
Verb. Verbindung.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

NON-CIRCULATING BOOK

RETURN TO → **CHEMISTRY LIBRARY**
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted]		
4	5	6

2-HR USE

[redacted]
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720